

ÜBER SAUERSTOFF - PEROWSKITE MIT
VIERWERTIGEN SELTENERD - METALLEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert - Ludwigs - Universität
zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von

Herbert Roman Kristen

aus

Münchberg

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER SAUERSTOFF - PEROWSKITE MIT
VIERWERTIGEN SELTENERD -METALLEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von

Herbert Roman Kristen

aus

Münchberg

1978

Dekan : Professor Dr.H.Rimpler

Leiter der Arbeit : Professor Dr.G.Brauer

Referent : Professor Dr.G.Brauer

Korreferent : Dozent Dr.V.Krämer

Tag der Verkündigung des Prüfungsergebnisses:

20. APR. 1978



Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr.Georg Brauer, danke ich für seine Anregungen, sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen und für die materielle Unterstützung.

Weiter danke ich allen Mitarbeitern der Anorganischen Chemie für ihre Hilfe und Diskussionsbereitschaft, insbesondere Fräulein Brigitte Willaredt für die Durchführung von Fällungen.

Dank schulde ich auch den AFP-Studenten U.Bickel, D.Schöning, C.John und S.Fiechter, die einige Präparate für mich herstellten.

Mein Dank gilt auch Herrn Dipl.-Min. W.Dietze für die Anleitung bei der Leitfähigkeitsmessung.

Nicht zuletzt sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt, die Personal- und Sachmittel zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung stellte.

INHALTSVERZEICHNIS

A.	Einleitung	1
1.	Ungewöhnliche Oxidationsstufen bei den Lanthanoiden	1
2.	Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen in ternären Verbindungen	8
3.	Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen durch Einbau in Wirtsgittern	11
B.	Darstellung von Nd(IV) und Dy(IV) an Luft	14
1.	Experimenteller Teil	14
1.1.	Allgemeine Präparationsbedingungen	14
1.2.	Analytische Charakterisierung	16
1.2.1.	Das Jodometrische Verfahren	17
1.2.2.	Oxidationsstufenbestimmung bei unlöslichen Mischoxiden	19
1.3.	Röntgenographische Charakterisierung	23
2.	Die Valenz von Neodym in Mischoxiden des Typs $\text{Ba}(\text{MeNd})\text{O}_x$	25
2.1.	Das System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	25
2.1.1.	Darstellung der Mischoxide durch Glühen bei 1100 °C	25
2.1.2.	Darstellung der Mischoxide durch Glühen bei 1350 °C	28
2.2.	Das System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$	36
2.3.	Das System $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$	43
2.4.	Das System $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$	49
3.	Röntgenographische Charakterisierung	53
3.1.	Die Perowskitstruktur	53
3.2.	Kristalldaten der eingesetzten Wirtsgitter	55

3.3.	Die Calciumferritphase	58
3.4.	Röntgendiagramme des Systems $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	58
3.4.1.	Röntgendiagramm der bei 1100 °C geglühten Präparate	58
3.4.2.	Röntgendiagramme der bei 1350 °C geglühten Präparate	61
3.5.	Röntgendiagramme des Systems $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$	65
3.6.	Röntgendiagramme des Systems $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$	68
3.7.	Röntgendiagramme des Systems $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$	73
3.8.	Mischkristallbildung zwischen BaZrO_3 und den übrigen Wirtsgittern	75
4.	Stabilität, Verhalten bei Behandlung mit Wasserstoff und Leitfähigkeit ausgewählter Mischoxide mit Nd(IV)	77
4.1.	Stabilität der Mischoxide mit Nd(IV)	77
4.2.	Verhalten der Nd(IV)-haltigen Mischoxide bei Behandlung mit Wasserstoff	78
4.3.	Messung der Leitfähigkeit von BaCeO_3 und $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$	80
5.	Die Valenz von Dysprosium in Mischoxiden des Typs $\text{A}(\text{BDy})\text{O}_x$	90
5.1.	Die Valenz von Dysprosium in Mischoxiden mit BaTbO_3 und SrTbO_3	90
5.2.	Röntgendaten der Systeme $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$ und $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$	94
5.2.1.	Das System $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$	94
5.2.2.	Das System $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$	98
5.3.	Die Valenz von Dysprosium in Mischoxiden vom Typ $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$	100
5.4.	$\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ und isotype Verbindungen	104

C.	Präparation Nd(IV)-haltiger Mischoxide bei erhöhtem Sauerstoff-angebot	107
1.	Darstellung der Mischoxide unter Sauerstoffstrom	107
1.1.	Präparation der Wirtsgitter	107
1.2.	Die Systeme $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$, $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ und $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$	110
2.	Darstellung von BaPrO_3 bei einem Sauer- stoffdruck von 150 atm und 500 °C	112
D.	Zusammenfassung	115
E.	Anhang	
1.	Beispiel einer Analyse von unlöslichen Oxiden	117
2.	Eingesetzte Substanzen	117
3.	Verzeichnis der Tabellen	118
4.	Verzeichnis der Abbildungen	121
5.	Literatur	123

A. EINLEITUNG

1. UNGEWÖHNLICHE OXIDATIONSSTUFEN BEI DEN LANTHANOIDEN

Die 14 auf das Lanthan folgenden Elemente, die Lanthanoiden, sind im wesentlichen dadurch charakterisiert, dass bei ihnen der Ausbau der drittäussersten Elektronenschale, der f-Schale, erfolgt. Die beiden äusseren Elektronenschalen gleichen denen des Lanthans. Hieraus ergibt sich, dass die Lanthanoiden in ihren Verbindungen bevorzugt dreiwertig auftreten. Zum Unterschied von Lanthan kann aber bei den Lanthanoiden aus der besetzten f-Schale noch ein weiteres Elektron abgespalten werden. Dies erklärt, dass man bei einigen Vertretern der Lanthanoiden neben der üblichen dritten auch die vierte Oxidationsstufe findet. Oxidation zur Vierwertigkeit ist aber nur unter besonderen Bedingungen möglich, da die Elektronen in der 4f-Schale wesentlich fester gebunden sind, als in den 5d- und 6s-Schalen. Dass daneben, ebenfalls unter speziellen Bedingungen, auch Zweiwertigkeit möglich ist, lässt sich aus der etwas schwächeren Bindung der beiden 6s-Elektronen verstehen.

Die vorliegende Dissertation untersucht Bedingungen, die es erlauben, vierwertiges Neodym und Dysprosium zu stabilisieren.

Diese beiden Elemente stehen in der Lanthanoidenreihe an der Grenze reiner Drei- und möglicher Vierwertigkeit. Deshalb möchte ich im folgenden die Stabilität der vierten Oxidationsstufe bei den Lanthanoiden diskutieren. Sie stellt sich dem präparativ arbeitenden Chemiker in groben Zügen folgendermassen dar: Cer, Praseodym, Terbium und in gewissem Maße Neodym und Dysprosium (1,2) können im vierwertigen Zustand stabilisiert werden. Die Chemie des Ce(IV)-Ions wird durch Stabilität in wässriger Lösung und durch einfache Präparationsmöglichkeiten bestimmt. Zum Beispiel erhält man das Dioxid leicht durch Glühen geeigneter Oxosalze an Luft. Die Oxidierbarkeit zur vierwertigen Stufe von Praseodym entspricht der des Terbioms. Vierwertige Ionen dieser Elemente sind in wässriger Lösung nicht mehr stabil. Glüht man Oxosalze von Praseodym und Terbium an Luft, so erhält man eine Vielfalt kompliziert aufgebauter Oxide, die die drei- und vierwertige Stufe gemeinsam enthalten und deren bekannteste sich mit den ungefähren Formeln Pr_6O_{11} beziehungsweise Tb_4O_7 beschreiben lassen. Rein vierwertig treten diese beiden Elemente nur als Dioxid, Tetrafluorid oder in ternären Verbindungen auf. Die Synthese von Verbindungen mit reinem Nd(IV) und Dy(IV) ist bis jetzt noch nicht gelungen; jedoch gelang es, wenigstens zum Teil, Nd(IV) und Dy(IV) in ternären Fluoriden (3) und Oxiden (4)

zu stabilisieren.

Um das Jahr 1930 hat W.KLEMM (5) versucht, das ihm damals vorliegende Material über ungewöhnliche Oxidationsstufen zu ordnen und zu deuten. Er postulierte, dass leeren, halb- oder vollbesetzten f-Schalen eine besondere Stabilität zukommt. Das heisst: Ln(III)-Ionen, die durch Abgabe oder Aufnahme eines Elektrons eine dieser Elektronenkonfigurationen einnehmen können oder sich ihnen zumindest annähern, sind besonders leicht zu oxidieren beziehungsweise zu reduzieren. Ein erster Erfolg dieser Theorie war die gezielte Synthese von YbCl_2 von W.KLEMM und SCHUTH (6). Diese einfache Vorstellung stimmt noch heute mit dem aktuellen Wissen über vierfach positive Lanthanoide überein, zeigt aber bei anderen Oxidationsstufen ihre Schwächen. So ist es J.D.CORBETT et al. (7) gelungen, Dy(II)-Verbindungen herzustellen. Unter den gleichen Bedingungen waren aber die entsprechenden Er(II)- und Ho(II)-Verbindungen nicht zu erhalten. Auch würde man zum Beispiel stabile Pr(V)- und Tm(I)-Verbindungen erwarten, für die aber bisher nicht die geringsten Anzeichen vorliegen. Ein weiterer Mangel dieser Hypothese ist ihr rein qualitativer Charakter. Er gestattet nur ein ungefähres Abschätzen der Stabilität der ungewöhnlichen Oxidationsstufen bei den Lanthanoiden.

Ein verfeinertes Bild würde sich aus thermodynamischen Daten ergeben. ΔG^0 -Werte für vierwertige Lanthanoidenverbindungen sind nur bei wenigen Elementen einer direkten Messung zugänglich. Es ist aber möglich geworden, ihre relativen Grössen mit Hilfe halbempirischer Methoden aus Absorptionsspektren zu ermitteln. Setzt man voraus, dass sich Lanthanoiden in ihren Sublimationsenergien nur wenig unterscheiden, und dass sie mit den gleichen Anionen isotype Gitter bilden, so ergibt sich aus dem Born-Haber-Kreisprozess, dass allein die vierte Ionisierungsenergie I für den Grössenunterschied der G^0 -Werte verantwortlich ist. Mit anderen Worten: Die vierte Stabilisierungsenergie I_4 ist ein gutes Maß für die relative Stabilität vierwertiger Lanthanoiden. I_4 -Werte sind von J.SUGAR und J.READER (8) und K.L.VANDER SLUIS und L.J.NUGENT (9) mit spektroskopischen Verfahren, auf die ich hier nicht näher eingehen möchte, bestimmt worden. Die mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Daten stimmen gut überein. Ionisierungspotentiale für die ersten drei Ionisierungsstufen, die von den genannten Autoren auf die gleiche Weise ermittelt wurden, decken sich bei einer Fehlerquote von etwa 1 % mit den aus thermodynamischen Messungen erhaltenen. In Tabelle 1 sind die Ionisierungspotentiale für die vierte Stufe aufgelistet und in Abbildung 1 dargestellt.

Tab. 1a Das vierte Ionisierungspotential
für Lanthanoide in eV.

M	Sugar und Reader	Vander Sluis und Nugent	M	Sugar und Reader	Vander Sluis und Nugent
Ce	36,76	36,76	Tb	39,79	39,50
Pr	38,98	38,98	Dy	41,77	41,15
Nd	40,41	40,32	Ho	42,48	42,35
Pm	41,09	40,69	Er	42,65	42,48
Sm	41,37	41,01	Tm	42,69	42,55
Eu	42,65	42,28	Yb	43,74	43,66
Gd	44,01	43,84	Lu	45,19	45,19

Eine weitere gute Grundlage zur Analyse der Stabilitätsverhältnisse vierwertiger Lanthanoiden sind die Standardelektrodenpotentiale. L.J.NUGENT (10) hat die einer direkten Messung nur schwer und in den meisten Fällen gar nicht zugänglichen Elektrodenpotentiale für den Übergang $\text{Ln}^{\text{III}} - \text{Ln}^{\text{IV}}$ ebenfalls aus spektroskopischen Daten neutraler Ln-Metalle bestimmt. Die berechneten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen gemessenen Daten und erlauben so eine Voraussage der nicht zugänglichen Standardelektrodenpotentiale. Tabelle 1benthält die gemessenen und berechneten Daten. In Abbildung 1 und in Abbildung 2 sind Ionisierungspotentiale und Standardelektrodenpotentiale einander gegenübergestellt.

Tab. 1b Standard $E_{\text{Ln}}^{\text{III-IV}}$ für die Lanthanidenelemente

I	V gem.	V ber.	M	V gem.	V ber.
Ce	+1,7	+1,8	Tb	+3,1±0,2	+3,3
Pr	+3,2±0,2	+3,4	Dy	+5,2±0,4 *)	+5,0
Nd	+5,0±0,4 *)	+4,6	Ho		+6,2
Pm		+4,9	Er		+6,1
Sm		+5,2	Tm		+6,1
Eu		+6,4	Yb		+7,1
Gd		+7,9	Lu		+8,5

*) Die Werte für Nd und Dy wurden von JØRGENSEN (11) mit Hilfe von Absorptionsspektren von Cs_3NdF_7 und Cs_3DyF_7 auf indirektem Wege bestimmt.

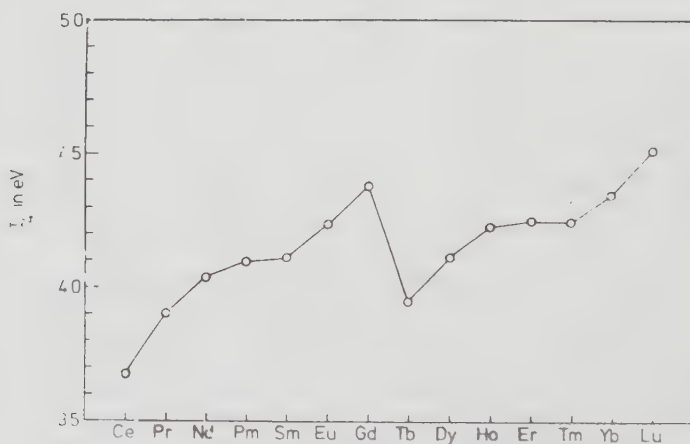


Abb. 1 Graphische Darstellung der vierten Ionisierungspotentiale I_4 der Lanthanoiden.

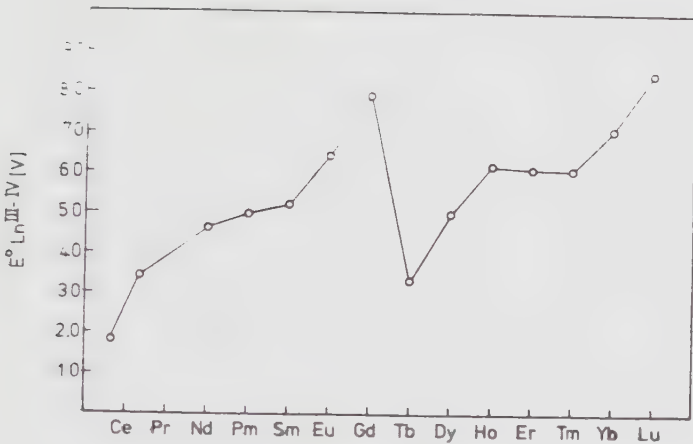


Abb. 2 Graphische Darstellung der Standard-
elektrodenpotentiale für $\text{Ln}^{\text{III}}-\text{Ln}^{\text{IV}}$.

Beide Datensätze zeigen das gleiche Bild. Die Hypothese von W. KLEMM besonders stabiler leerer oder halb besetzter f-Schalen wird bekräftigt. Beide Kurven besitzen bei Ce ihren kleinsten Wert und durchlaufen bei Tb ein relatives Minimum. $\text{Gd}^{+\text{III}}$ mit halbgefüllter und $\text{Lu}^{+\text{III}}$ mit vollständig besetzter f-Schale sind besonders schwer zu oxidieren. Weiter zeigt sich, dass die Stabilität von Pr(IV) und Tb(IV) etwa gleich ist.

Als nächste Elemente in der Stabilitätsreihe findet man (abgesehen von dem kerninstabilen Pm) Nd und Dy. Die Stabilität ihrer vierwertigen Stufe unterscheidet sich wenig.

Verbindungen, die Ce(IV), Pr(IV) und Tb(IV) enthalten, sind seit langem bekannt. Hinweise auf Verbindungen mit vierwertigem Nd und Dy liegen vor. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es nun, Bedingungen zu finden, die es erlauben, Nd und Dy möglichst gut in vierwertiger Stufe zu stabilisieren. Ist dies der Fall, so soll weiter untersucht werden, ob die in der Stabilitätsreihe folgenden Elemente Sm und Ho unter denselben Bedingungen zu stabilisieren sind.

2. STABILISIERUNG UNGEWÖHNLICHER OXIDATIONSSTUFEN IN TERNÄREN VERBINDUNGEN

Eine geeignete Darstellung hoher Oxidationsstufen bei metallischen Elementen ist ihre Umsetzung mit den am stärksten elektronegativen Elementen Fluor und Sauerstoff. So sind von vierwertigem Pr und Tb nur Fluoride und Oxide bekannt. Eine weitere Erfahrung zeigt, dass sich ungewöhnliche Oxidationsstufen durch Darstellung in ternären Verbindungen stabilisieren lassen. Es ist daher zu erwarten, dass man ungewöhnlich hohe Oxidationsstufen am einfachsten als ternäre Fluoride

oder Oxide erhält, wobei nach KLEMM (12) Oxoverbindungen den Fluorverbindungen in ihrem Oxidationsvermögen oft gleichwertig sind. In der Tat kann man Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 durch einfaches Glühen an Luft und 1200 °C vollständig zur vierwertigen Stufe oxidieren, wenn man das Oxid im Verhältnis 1:1 mit BaO und SrO mischt. Dabei erhält man BaPrO_3 und BaTbO_3 beziehungsweise SrPrO_3 und SrTbO_3 . Diese Verbindungen kristallisieren im Kristallgitter vom Perowskittyp. Die hohe Gitterenergie dieses Strukturtyps macht es möglich, Pr(IV) und Tb(IV) unter Bedingungen darzustellen, unter welchen PrO_2 und TbO_2 nicht zu erhalten sind.

Tab. 2 Gitterenergien ausgewählter Oxide
nach YOSHIMURA (13) in Kcal/Mol

Verb.	Gitter- energie	Verb.	Gitter- energie	Perowskit minus Σ aus Edukten
TbO_2	2960	BaTbO_3	3840	40
PrO_2	2865	BaPrO_3	3760	55
BaO	840	SrTbO_3	3927	68
SrO	899	SrPrO_3	3840	76

M. YOSHIMURA et al. (13) haben Gitterenergien der soeben erwähnten Verbindungen berechnet und sie binären Verbindungen gegen-

Übergestellt. In Tabelle 2 ist ein Teil der errechneten Daten zusammengefasst. Hieraus ergeben sich bei den Perowskiten Energiegewinne zwischen 40 und 76 Kcal/Mol. Diese Werte sind sicherlich zu hoch. Man muss sich vergegenwärtigen, dass sie unter der Annahme von Punktladungen errechnet worden sind. In Wirklichkeit liegen weder Punktladungen noch reine Ionen vor. Das führt dazu, dass die errechneten Werte der Gitterenergien zu hoch liegen. Nach R.HOPPE (14) führt der zunehmend kovalente Charakter der Bindungen zur Erniedrigung der Gitterenergien. Weiter wurde angenommen, dass vorliegende Verbindungen im idealen Gitter des Perowskits kristallisieren. Real liegen aber leicht verzerrte Perowskitstrukturen vor. Auch dies führt zu einer Erniedrigung der berechneten Gitterenergien. W.KLEMM und E.HUSS (12) haben ähnliche Berechnungen an ternären Fluoriden angestellt. Sie erhielten dabei ähnlich hohe Werte für die Gitterenergien. KLEMM hält aber bei ternären Verbindungen einen Energiegewinn von 10 bis 20 Kcal/Mol für realistisch.

Nach ähnlichen Überlegungen haben L.B.ASPREY und R.HOPPE (3), da sämtliche Versuche, Nd(IV) und Dy(IV) als binäre Verbindungen herzustellen fehlgeschlagen waren, versucht, die beiden Elemente in ternären Fluoriden vierwertig darzustellen. Dabei erhielten sie orangefarbene Pulver mit den ungefähren Formeln

$\text{Rb}_3\text{NdF}_{7-x}$ und $\text{Rb}_3\text{DyF}_{7-x}$ beziehungsweise $\text{Cs}_3\text{NdF}_{7-x}$ und $\text{Cs}_3\text{DyF}_{7-x}$, die bis zu 50 % des eingesetzten Nd und Dy vierwertig enthielten. In einer späteren Veröffentlichung (15) spricht L.B.ASPREY von $\text{Cs}_3\text{DyF}_{7-x}$, das 95 % Dy(IV) enthält.

3. STABILISIERUNG UNGEWÖHNLICHER OXIDATIONSSTUFEN DURCH EINBAU IN WIRTSGITTERN

Verzicht auf Reindarstellung ist eine weitere Möglichkeit, ungewöhnliche Oxidationsstufen zu stabilisieren. Dabei wird die gewünschte Verbindung als Mischkristall in ein Wirtsgitter eingefügt. Als Wirtssubstanz kommen Substanzen gleichen Gitter- und Formeltyps sowie mit ähnlichen Gitterparametern in Frage. A.J.JACOBSON et al. (4) haben nun in beschriebener Art versucht, Nd(IV) und Dy(IV) darzustellen. Dabei wurde als Wirtsgitter BaCeO_3 gewählt. Sie berichten von Mischkristallen der Formel $\text{Ba}_2\text{CeNdO}_6$ und $\text{Ba}_2\text{CeDyO}_6$. Diese Verbindungen wurden durch Mischen der entsprechenden Ln-Oxide mit BaCO_3 und anschliessendem Glühen bei 1300 °C an Luft erhalten. Die Autoren beschreiben die anfallenden Substanzen als schwarze Pulver, die vollständig zur vierten Stufe oxidiertes Nd beziehungsweise Dy enthalten sollen.

Im Anschluss an die letztzitierte Arbeit hat H.PREUSS (17)

BaCeO_3 hergestellt und versucht, in Abstufungen Ce durch Nd zu ersetzen. Die Oxide wurden bei 1100°C in reinem Sauerstoff geglüht. Die entstandenen Mischoxide wurden von ihm hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Oxidationsstufe untersucht. Dabei gelang es ihm nicht, Ce vollständig durch Nd zu ersetzen. Auch konnte die von A.J.JACOBSON beschriebene Verbindung $\text{Ba}_2\text{CeNdO}_6$ nicht dargestellt werden. Doch deuten jodometrisch bestimmte Oxidationswerte darauf hin, dass wenigstens ein Teil des Neodyms vierwertig in das Wirtsgitter eingebaut worden ist.

Aufbauend auf den letztzitierten Arbeiten habe ich in meiner Staatsexamensarbeit (20) untersucht, inwieweit Nd(IV) durch BaPrO_3 stabilisiert werden kann. Diesmal wurden die Mischoxide nicht in reinem Sauerstoff, sondern an Luft präpariert. Die Glühtemperatur lag bei 1350°C . Jodometrische Analysen ergaben, dass ein Teil des eingesetzten Neodyms zu Nd(IV) oxidiert und in BaPrO_3 eingebaut worden war. Weiter wurde gefunden, dass ein Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis Pr/Nd und der Menge oxidiertem Neodyms besteht. Der Prozentsatz an Nd(IV) von dem gesamt eingesetzten Neodym stieg mit steigendem Anteil an Praseodym. Im Anschluss an die Arbeiten von A.J.JACOBSON und H.PREUSSE soll nun in der vorliegenden Dissertation untersucht werden, inwieweit sich Nd(IV) und Dy(IV) in Perows-

kitgittern stabilisieren lassen. Dazu werden zunächst verschiedene Wirtsgitter auf ihre Fähigkeit hin untersucht, Nd(IV) aufzunehmen. Bei den Wirtsgittern handelt es sich um Perowskite der allgemeinen Formel ABO_3 . Bei der Suche nach geeigneten Gittern wird zunächst B und später A variiert. Dabei wird das Angebot an Sauerstoff konstant gehalten. Alle Präparationen werden an Luft durchgeführt. In einem zweiten Teil wird das Angebot an Sauerstoff variiert und an ausgewählten Wirtsgittern die Oxidationswirkung von verschiedenen Sauerstoffdrucken studiert. Unter Bedingungen, die sich bei Nd als besonders günstig erwiesen haben, wird dann weiter versucht, Dy zu oxidieren.

8. DARSTELLUNG VON Nd(IV) und Dy(IV) an Luft

1. EXPERIMENTELLER TEIL

1.1. ALLGEMEINE PRÄPARATIONSBEDINGUNGEN

Die Darstellung der Mischoxide erfolgte durch Glühen eines Gemisches wechselnder Zusammensetzung aus BaCO_3 und den entsprechenden Oxiden bei Temperaturen zwischen 1100°C und 1400°C an Luft. Der grösste Teil der eingesetzten Gemenge wurde durch inniges Vermischen der Ausgangssubstanzen in einer Achatreibschale hergestellt. Ein anderer Teil wurde durch gemeinsames Fällern der beteiligten Metalle als Carbonate oder Hydroxide erhalten. Auf Einzelheiten dieser Fällungen wird an der entsprechenden Stelle dieser Arbeit näher eingegangen.

Als Heizquelle diente ein Silitrohrföfen mit horizontal eingelegtem Schutzrohr aus Sinterkorund. Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines Pt/Rh-Rh-Thermoelementes mit geeichtem Millivoltmeter gemessen. Zur Kontrolle wurde zur Temperaturmessung noch ein Teilstrahlungs-pyrometer eingesetzt. Die Meßwerte des Pyrometers unterschieden sich höchstens um 20°C von den mittels Thermoelement ermittelten. Die Temperatur des Ofens wurde von Hand mit Hilfe eines dem Ofen zugehörigen Transformators geregelt. Später wurde dem Transformator ein thermoelement-

gesteuertes Relais vorgeschaltet, mit dessen Hilfe die Temperatur automatisch gesteuert werden konnte.

Die vorbereiteten Pulvergemenge wurden in Al_2O_3 -Schiffchen in den Ofen eingebracht. Frühere Arbeiten (17,21) haben gezeigt, dass sich das bei diesen Temperaturen entstehende BaO teilweise am Schiffchenrand absetzt und dort mit dem Schiffchenmaterial reagiert. Weiter wurden bei diesen Temperaturen Reaktionen von CeO_2 und Pr_6O_{11} mit dem Schiffchenmaterial beobachtet.

Um beides zu verhindern, wurde versucht, die Berührungsfläche zwischen Ausgangssubstanzen und Schiffchen möglichst klein zu halten. Dies geschah folgendermassen: Die vorbereiteten Gemenge wurden mit einer hydraulischen Presse bei 200 atm Druck zu Presslingen von etwa 8 mm Durchmesser verarbeitet. Die so erhaltenen Presslinge wurden nun, wie in Abb. 3 dargestellt, auf den Schiffchenrand gesetzt. Dieses

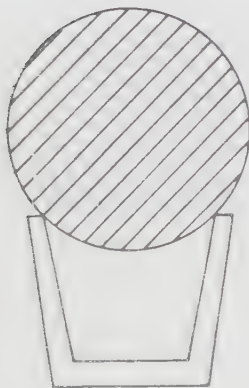


Abb. 3 Pressling
mit Schiffchen

Verfahren hatte auch den Vorteil, dass sich die Glühzeiten verkürzten. Nach einem Tag Glühzeit wurde das Schiffchen vorsichtig aus dem heissen Ofen gezogen. Dies dauerte etwa 15 Minuten. Dann wurde das Schiffchen mit den Presslingen gewogen, die Presslinge verrieben, die Substanzen nochmals gepresst und die Presslinge erneut auf den Schiffchenrand gesetzt. Das Schiffchen mit Presslingen wurde wieder gewogen und vorsichtig in den heissen Ofen geschoben. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis sich durch das Glühen das Gewicht der Presslinge nicht mehr veränderte. Danach wurden die Proben nochmals über Nacht geglüht und dann vorsichtig auf Zimmertemperatur abgekühlt. Das Abkühlen der Proben geschah, wo nicht anders vermerkt, durch Ausschalten des Ofens und Erkaltenlassen während 4-5 Stunden auf etwa 500 °C. Danach wurde das Schiffchen langsam aus dem Ofen gezogen. Die Ansätze waren auf etwa 1,5 g Ausbeute berechnet.

1.2. ANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG

Von den erhaltenen Mischoxiden wurde die Oxidationsstufe bestimmt. Diejenigen Proben, die in verdünnten Säuren löslich waren, wurden mit dem jodometrischen Verfahren analysiert.

Für Mischoxide, die in verdünnten Säuren unlöslich waren, wurde ein besonderes Verfahren entwickelt (1.2.2.). Um auszuschliessen, dass eventuell vorhandenes Peroxid die Oxidationswertbestimmung verfälscht, wurde mit TiOSO_4 bei allen Präparaten ein Peroxidtest durchgeführt. Er war bei allen Oxiden, die an Luft geglüht wurden, negativ.

1.2.1. DAS JODOMETRISCHE VERFAHREN

Der grösste Teil der in dieser Arbeit beschriebenen Substanzen ist in verdünnten Säuren löslich. Beim Lösen werden die vierwertigen Lanthaniden zur dreiwertigen Stufe reduziert. Ist bei diesem Vorgang Kaliumjodid zugegen, so wird die diesem Valenzwechsel entsprechende Menge Jod freigesetzt. Die entstandene Menge Jod kann nun mit Natriumthiosulfat titriert werden. Da die bei diesem Titrationsverfahren übliche Methode der Endpunktsbestimmung mit Stärkelösung wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen unsicher ist, wurde der Äquivalenzpunkt potentiometrisch ermittelt. Mit einer Kalomelelektrode als Vergleichselektrode und einer Platinelektrode als Messelektrode wurde die Potentialänderung der Lösung während der Titration verfolgt. Dazu waren die beiden

Elektroden mit einem Schreiber verbunden, der den zeitlichen Verlauf der Potentialänderung aufzeichnete. Der Wendepunkt der Kurve, der dem Äquivalenzpunkt entspricht, wurde dann graphisch ermittelt. Weiter wurde eine automatische Bürette benutzt, die die Maßlösung mit gleichmässiger Geschwindigkeit zugeb. So konnte leicht ermittelt werden, wieviel cm Papierworschub am Schreiber welcher Menge Maßlösung entsprach. Die Titration wurde unter sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt, um Oxidation von Jodid durch Luftsauerstoff zu vermeiden. Eventuell entweichendes Jod wurde in einem Kühler aufgefangen und mit Wasser in das Titrationsgefäss zurückgespült.

Im einzelnen sah die Apparatur folgendermassen aus: Ein Rührgefäss ist mit einem Aufsatz, der mit 5 Schlifföffnungen versehen ist, fest verschlossen. Durch zwei Öffnungen wurden die Elektroden eingeführt; die anderen drei nahmen das Einleitungsröhr für den Stickstoff, die Bürette und den Kühler auf.

Zur Oxidationsstufenbestimmung wurden 40 - 60 mg genau eingewogen und in das Rührgefäss eingebracht. Dann wurde der Aufsatz befestigt und Stickstoff eingeleitet. Nach etwa 5 Minuten wurden durch den Kühler 20 ml einer frischen 10%igen Kaliumjodidlösung und anschliessend 10 ml konzentrierte Salzsäure

zugegeben und kräftig gerührt. Nachdem sich das Mischoxid vollständig gelöst hatte, wurde der Kühler mit 50 ml destillierten Wassers gespült. Anschliessend wurde mit einer 0,1 normalen Natriumthiosulfatlösung titriert. Vor jeder neuen Analysenserie wurde der Blindwert, das heisst der Verbrauch an Thiosulfat ohne oxidierende Substanzen, neu bestimmt. Der Analysenfehler betrug $\pm 1 \%$.

1.2.2. OXIDATIONSSTUFENBESTIMMUNG BEI UNLÖSLICHEN MISCHOXIDEN

Vierwertiges Neodym, das in BaThO_3 und BaZrO_3 eingebaut ist, lässt sich bei 600°C im Wasserstoffstrom zur dreiwertigen Stufe reduzieren, ohne dass Barium und Thorium beziehungsweise Zirkonium eine Änderung der Oxidationsstufe erfahren. Gelingt es nun, die bei der Reduktion entstandene Wassermenge zu ermitteln, so kann auf die vorhandene Menge Nd(IV) geschlossen werden. Zur Wasserbestimmung wurde folgende Apparatur benutzt.

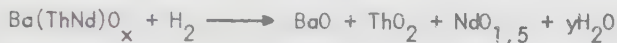
In einem elektrischen Röhrenofen ist ein Quarzrohr mit an beiden Enden angesetzten Schliffen eingelegt. Ein Schliff dient zum Einleiten des Wasserstoffes, an den anderen ist ein U-förmig gebogenes Glasrohr angesetzt. Dieses U-Rohr kann mit

2 Hähnen auf beiden Seiten verschlossen werden. Am unteren Teil des U-Rohres ist sackartig hängend ein Glasröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser angeschmolzen. Hinter dem zweiten Hahn ist ein Blasen zähltler und ein Überdruckventil angeschlossen. Der verwendete Wasserstoff wird in einer Gasreinigungsanlage mit PTS-Katalysator, Blaugel und Magnesiumsperchlorat gereinigt. Anschliessend wird er durch einen Tombakschlauch in eine in flüssigen Stickstoff getauchte Kühlfalle geleitet. Dort werden noch eventuell vorhandene Spuren an H_2O und CO_2 ausgefroren. Von dort aus gelangt der Wasserstoff direkt in die Apparatur.

Die Analyse ging nun im einzelnen folgendermassen vor sich: Das zu analysierende Mischoxid wird über Nacht bei etwa $1000^\circ C$ in einem Tiegelofen geglüht. Zum Abkühlen wird der Ofen ausgeschaltet und die Substanz darin belassen, bis eine Temperatur von $200^\circ - 300^\circ C$ erreicht ist. Dann wird die Substanz aus dem Ofen genommen und im Exsikkator über Blaugel auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun werden etwa 2 g der Substanz genau eingewogen und in ein Al_2O_3 -Schiffchen gefüllt. Das eingesetzte Schiffchen war ebenfalls über Nacht bei $1000^\circ C$ geglüht und auf die gleiche Weise wie das Mischoxid auf Zimmertemperatur abgekühlt worden. Das Schiffchen mit der Substanz wird nun in den

Ofen geschoben. Um das Wasser, das noch an den Glaswänden haftet, zu entfernen, wird mit einer Drehschieberpumpe an die Apparatur Vakuum angelegt und Quarzrohr und U-Rohr mit einem Heissluftgebläse erwärmt. Dann werden Kühlfalle und U-Rohr in flüssigen Stickstoff getaucht, der Wasserstoffstrom angestellt und der Ofen auf 600 °C geheizt. Während der Reduktion wird der Teil der Apparatur, der sich zwischen Ofen und U-Rohr befindet, immer wieder mit dem Heissluftgebläse erhitzt, um zu verhindern, dass sich Wasser ausserhalb des U-Rohres absetzt. Nach drei Stunden ist die Reduktionszeit beendet und das entstandene Wasser befindet sich kondensiert im U-Rohr. Nun wird die Apparatur evakuiert, die beiden Hähne des U-Rohres verschlossen, das U-Rohr vom Reduktionsrohr getrennt und vorsichtig soweit aus dem flüssigen Stickstoff gezogen, bis nur noch das angeschmolzene Glasröhrchen in den Stickstoff eintaucht. Der obere Teil des U-Rohres wird dann mit Heissluftgebläse erwärmt und so das Wasser in das angeschmolzene Glasröhrchen getrieben. Danach wird das Glasröhrchen abgeschmolzen und im Trockenschrank getrocknet. Nach Abkühlenlassen auf Zimmertemperatur im Exsikkator wird das Röhrchen gewogen. Anschliessend wird das Glasröhrchen zerbrochen, die Scherben im Trockenschrank getrocknet, im Exsikkator auf Zimmertemperatur abgekühlt und wieder gewogen. Die Differenz aus erster und zweiter

Wägung liefert die entstandene Wassermenge. Aus der gefundenen Wassermenge lässt sich nach folgender Formel die Menge vierwertigen Neodyms berechnen:



Der Fehler betrug $\pm 2\%$. Im Anhang ist eine beispielhafte Analyse ausführlich durchgerechnet.

1.3. RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG

Zur Charakterisierung sämtlicher im Verlauf dieser Arbeit präparierter Substanzen wurden Röntgenbeugungsaufnahmen angefertigt. Alle Präparate fielen als lockere Pulver an und waren zumindest kurzfristig luft- und feuchtigkeitsunempfindlich. Deshalb bot sich als geeignetes Verfahren die Pulvermethode nach GUINIER an.

Die Pulver wurden mit Hilfe von Tesastreifen auf Flachpräparatehalter aufgebracht. Dabei diente beigemischtes Silizium (chemisch rein, Merck AG, Darmstadt, $\alpha = 5,4304 \text{ \AA}$) als innerer Standard. Die Röntgenaufnahmen wurden mit einer Jagodzinski-Doppelkamera (AEG) angefertigt. Hierbei wurde im Vorstrahlbereich in 45° Subtraktionsstellung unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) gearbeitet. Als Filmmaterial wurden AGFA - OSRAY T 4 Filme eingesetzt. Die entwickelten Filme wurden mit einem Präzisionsvermessungsgerät (Nonius, Delft,

Holland) vermessen.

Die so erhaltenen Reflexdaten wurden dann im Rechenzentrum der Universität Freiburg auf der Anlage UNIVAC 1106 ausgewertet. Mit Hilfe des Rechenprogramms EGUIN (18) wurden die Guinierfilme nullpunkts- und längenkorrigiert. Die Indizierung der einzelnen Reflexe und die Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit dem Rechenprogramm LSUCRE (19).

2. DIE VALENZ VON NEODYM IN MISCHOXIDEN DES TYPES Ba(MeNd)O_x. (Me = Ce, Th, Pr und Zr)

2.1. DAS SYSTEM Ba(CeNd)O_x

2.1.1. DARSTELLUNG DER MISCHOXIDE DURCH GLÜHEN BEI 1100 °C

Auf Grund der schon in der Einleitung erwähnten Untersuchungen der Systeme Ba(CeNd)O_x und Ba(PrNd)O_x habe ich nochmals versucht, Neodym in BaCeO₃ einzubauen. Wenn es schon nicht möglich war den reinen Perowskit BaNdO₃ herzustellen, so sollte untersucht werden, welcher Prozentsatz Nd(IV) von BaCeO₃ aufgenommen und somit stabilisiert wird. Zum Unterschied von H. PREUSSE (17), der das System Ba(CeNd)O_x in Sauerstoffatmosphäre dargestellt hatte, wurden diesmal die Mischoxide an Luft synthetisiert.

Präpariert wurde nach folgender Stöchiometrie:



Da vom System Ba(PrNd)O_x bekannt war, dass Mischoxide mit geringem Nd-Anteil den höchsten Prozentsatz an Nd(IV) enthielten, wurde x in Schritten von 0,05 im Bereich von 0 bis 0,4 variiert.

Die eingewogenen Ausgangssubstanzen wurden homogenisiert und zu Presslingen verarbeitet. Die Glühtemperatur betrug 1100 °C.

Geglüht wurde, bis die Proben ein homogenes Aussehen angenommen hatten und bis zur Gewichtskonstanz. Äusserliche Homogenität war nach drei Tagen erreicht, und nach vier Tagen erfuhren die Präparate durch das Glühen keine Gewichtsänderung mehr. Nach dem Glühen fielen die Präparate als mässig zusammengebackene Presslinge an, welche in der Achatreibschale leicht zu verreiben waren. Das Oxid, das kein Nd enthielt, war ein schneeweisses Pulver. Die Farben der Präparate mit Neodym variierten mit steigendem Neodymgehalt von hellbraun bis braun. Die Oxide wurden jodometrisch auf ihren Oxidationsgrad hin untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tab. 3 Oxidationsstufen der Präparate aus dem System
 $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Ce/Nd Mol %	Ox.- Wert	erw.Wert ohne Nd	Beitrag von Nd(IV)	%Nd(IV)
100/0	3,99	4,00	-	-
95/5	3,99	3,95	0,04	100
90/10	4,00	3,90	0,10	100
85/15	3,95	3,85	0,10	67
80/20	3,89	3,80	0,09	45
75/25	3,82	3,75	0,07	28
70/30	3,76	3,70	0,06	20
65/35	3,70	3,65	0,05	14
60/40	3,64	3,60	0,04	9

Aus Spalte 1 der Tabelle ist das Molverhältnis von Ca/Nd zu ersehen. In der zweiten Spalte sind die iodometrisch ermittelten Oxidationsstufen, bezogen auf die Gesamtzahl beider Lanthaniden, aufgeführt. Spalte drei gibt den Oxidationszustand, den man erwarten würde, wenn bekanntes Nd oxidiert worden wäre. Der Betrag von Nd(IV) , der sich aus der Differenz der Werte aus Spalte 2 und 3 ergibt, ist in Spalte 4 eingetragen. Aus Spalte 5 ergibt sich der Anteil an Nd(IV) , bezogen auf die Gesamt eingesetzte Menge Nd.

Die Oxidationsstufen der Probenreihe zeigen deutlich, dass Neodym teilweise oxidiert worden ist. Die gefundenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenze über der Berechnungswerte ohne Nd(IV) . Bei den Probenreihen mit geringem Nd-Gehalt ($x = 0,15$ und $x = 0,10$) ist zusätzlich Neodym oxidiert worden. Bei der übrigen Oxidation über den Anteil von Nd(III) der zehnteiligen Ca-Anteil an Nd nach bei dem System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ scheint eine Zusammenhang zwischen dem Prozentanteil Nd(IV) und dem der vorgegebenen Ferrisäurephase BaCaO_3 zu bestehen. Weiter ergibt sich, dass der Anteil an oxidiertem Neodym beim System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$ größer ist als beim bereits früher dargestellten System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ (20).

2.1.2. DARSTELLUNG DER MISCHOXIDE DURCH GLÜHEN BEI 1350 °C

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die gleichen Ausgangssubstanzen wie in Abschnitt 2.1.1. bei 1350 °C geglüht. Nach 4 Tagen Glühzeit hatten die Presslinge homogenes Aussehen, und nach 5 Tagen war Gewichtskonstanz erreicht. Die Glühzeit war also jetzt etwas länger. Im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe waren diesmal die Presslinge fest zusammengebacken und nur mit grosser Mühe zu pulverisieren.

Das neodymfreie Präparat war wieder schneeweiss. Die Farben der übrigen Präparate änderten sich je nach Neodymgehalt von hellbraun bis schwarz. In Tabelle 4 sind die Farben der Mischoxide dargestellt.

Tab. 4 Farben der Mischoxide aus dem System $Ba(CeNd)O_x$

Ce/Nd Mol %	Farbe	Ce/Nd Mol %	Farbe	Ce/Nd Mol %	Farbe
100/0	weiss	85/15	braun	70/30	schwarz
95/15	hellbraun	80/20	dunkelbraun	65/35	schwarz
90/10	braun	75/25	schwarz	60/40	schwarz

Die Ergebnisse der jodometrischen Analysen sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tab. 5 Oxidationsstufen der Präparate aus dem
System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Ce/Nd Mol %	Ox.- Wert	erw. Wert ohne Nd	Beitrag von Nd(IV)	%Nd(IV)
100/0	3,99	4,00	-	-
95/05	3,98	3,95	0,03	100
90/10	3,99	3,90	0,09	100
85/15	3,99	3,85	0,14	100
80/20	3,98	3,80	0,18	100
75/25	4,00	3,75	0,25	100
70/30	3,98	3,70	0,28	100
65/35	3,89	3,65	0,24	69
60/40	3,82	3,60	0,22	55
55/45	3,74	3,55	0,19	42

Aus den vorliegenden Analysendaten ergibt sich, dass Temperaturerhöhung ein deutliches Anwachsen des Nd(IV)-Anteils zur Folge hat. Präparate mit einem Neodymgehalt von weniger als 30 % unterscheiden sich in ihrer Oxidationsstufe nicht von dem reinen Ce-Perowskit. Erst bei den Präparaten mit einem Nd-Gehalt grösser als 30 Mol % ist ein Absinken der Oxidationsstufe zu verzeichnen. In Abbildung 5 sind die Titrationsergebnisse der bei 1100 °C und 1350 °C synthetisierten Mischoxide zusammengefasst.

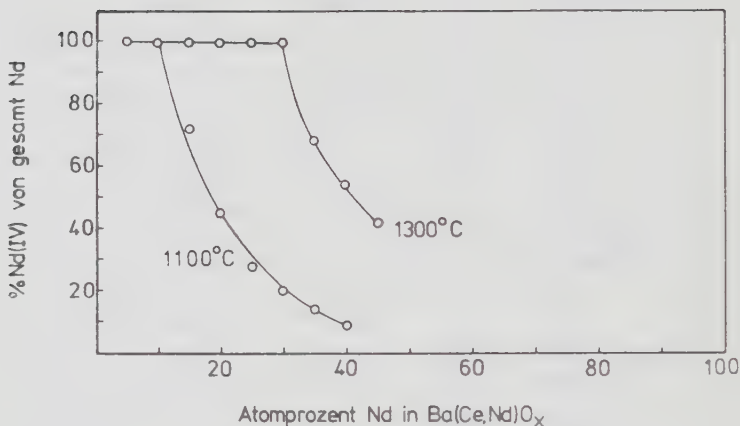


Abb. 5 Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System
 $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$ nach Glühen bei 1100 °C und 1350 °C

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass bei höheren Temperaturen deutlich mehr Neodym oxidiert worden war, wurde versucht, einen Teil der Mischoxide nochmals bei höherer Temperatur zu präparieren. Dabei stellte sich heraus, dass die Presslinge, die aus den Ausgangssubstanzen hergestellt worden waren, bei 1500 °C zu schmelzen begannen. Auch die bereits bei 1350 °C geglühten Oxide schmolzen bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen blieb in den Schiffchen eine erstarrte Schmelze zurück, die sich nur mit Mühe durch Kratzen aus dem Schiffchen

entfernen liess und der sich weder in verdünnter noch in konzentrierter Salzsäure löste.

Neben der Temperatur erkennt man aus Abbildung 5 noch einen weiteren Faktor, der das Oxidationsverhalten von Neodym zu bestimmen erscheint. Im Bereich der Präparate mit unvollständig oxidiertem Nd ändert sich der Anteil an Nd(IV) mit dem Molverhältnis Ce/Nd. Je grösser der Prozentsatz an Ce war, desto mehr Nd wurde zur vierwertigen Stufe oxidiert. Um diesen Sachverhalt noch genauer zu untersuchen, wurde in einer dritten Versuchsserie die vollständige Mischoxidreihe präpariert. Dabei wurde der Anteil an Ce beziehungsweise Nd jeweils um 10 % verändert.

Eine weitere Überlegung lief darauf hinaus, dass durch innigeres Vermischen der Ausgangssubstanzen der Einbau von Nd in die Perowskitmatrix begünstigt wird und somit mehr Neodym oxidiert werden kann. Deshalb wurden diesmal die Mischungen nicht durch Verreiben in einer Achatreibschale hergestellt, sondern die Metalle wurden gemeinsam als Carbonate beziehungsweise als Hydroxide gefällt. Die Fällungen erfolgten nach folgender Vorschrift:

Barium wird als $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in destilliertem Wasser gelöst. Ce_2O_3 und Nd_2O_3 werden in HCl konz. gelöst. Die Lanthan

oidenlösung wird eingedampft und der Rückstand in H_2O aufgenommen. Die drei Stammlösungen werden dann im gewünschten Verhältnis gemischt. Die Mischung wird nun in eine Lösung mit doppeltem Überschuss von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in $2n \text{ NH}_3$ gegossen. Der sich dabei bildende Niederschlag wird filtriert und im Filterpapier getrocknet. Das Filterpapier wird anschliessend im Tiegelofen verascht.

Die so erhaltenen Niederschläge wurden zu Presslingen gepresst und bei 1400°C geglüht. Im Vergleich zu Versuchsreihe 2 war die Glühzeit diesmal um einen Tag kürzer. Nach drei Tagen hatten die Presslinge homogenes Aussehen. Gewichtskonstanz war nach 4 Tagen erreicht. Die Präparate fielen wieder als schwer zu verreibende Presslinge an. Die Farben glichen denen aus Versuchsreihe 2. Das Oxid, das kein Neodym enthielt, war weiss. Die Farben der neodymhaltigen Präparate variierten mit steigendem Neodymgehalt wieder von braun bis schwarz. Die Ergebnisse der jodometrischen Analysen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Die Oxidationsstufen aus Tabelle 6 decken sich, soweit sie vergleichbar sind, innerhalb der Fehlergrenze mit denjenigen aus Versuchsserie 2. Bei beiden Reihen werden maximal 30 Mol% Neodym vollständig oxidiert. Danach scheint es keine Rolle zu spielen, ob die Ausgangssubstanzen gemeinsam gefällt oder mechanisch gemischt werden.

Tab. 6 Oxidationsstufen der gesamten Mischoxidreihe $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Ce/Nd Mol %	Ox.- Wert	erw. Wert ohne Nd	Beitrag von Nd(IV)	%Nd(IV)
100/0	3,99	4,00	-	-
90/10	4,00	3,90	0,10	100
80/20	3,99	3,80	0,19	100
70/30	3,99	3,70	0,29	100
60/40	3,83	3,60	0,23	58
50/50	3,68	3,50	0,18	36
40/60	3,52	3,40	0,12	20
30/70	3,39	3,30	0,09	13
20/80	3,27	3,20	0,07	9
10/90	3,14	3,10	0,04	4
0/100	3,00	3,00	-	-

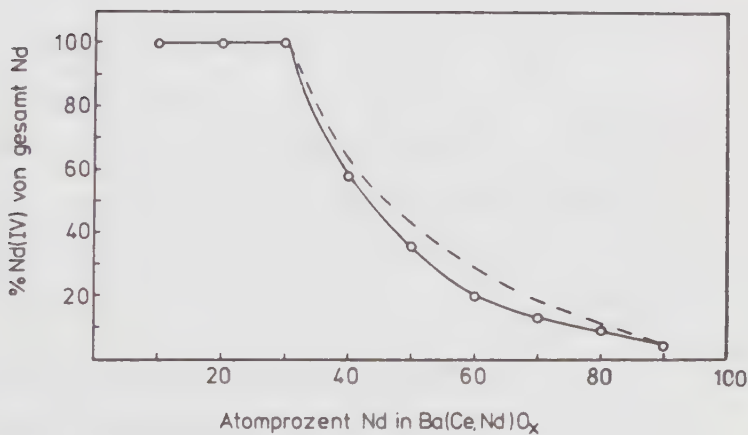


Abb. 6 Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Die Vermutung, dass der Prozentsatz an Nd(IV) von dem Molverhältnis Ce/Nd abhängt, hat sich nach der Auswertung bestätigt. Abbildung 6 zeigt ein stetiges Absinken des Nd(IV)-Anteils mit abnehmendem Cer-Gehalt. Dies kann folgendermassen erklärt werden: Neodym kann, wenn es nicht mit Cer gemischt wird, nicht oxidiert werden. Die Gitterenergie der fiktiven Verbindung BaNdO_3 reicht nicht aus, Nd(IV) zu stabilisieren. Die Gitterenergie von BaCeO_3 wird nicht zur Stabilisierung von Ce(IV) benötigt. Dieser Überschuss an Energie wird nun zur Oxidation von Nd(III) verwandt. Dabei ist notwendigerweise die Menge Neodym, die von einer vorgegebenen Menge BaCeO_3 stabilisiert werden kann, begrenzt. In Versuchsreihe 2 und 3 liegt diese Grenze bei dem Molverhältnis $\text{Ce/Nd} = 70/30$. Hier scheint die Gitterenergie von BaCeO_3 gerade noch auszureichen, um sämtliches eingesetztes Neodym in der vierwertigen Stufe zu stabilisieren.

Um es allgemein auszudrücken: Die gesamte eingesetzte Menge Neodym sei a . Dann ist $(1 - a)$ Cer vorhanden. Um Neodym vollständig zur vierwertigen Stufe zu oxidieren, darf a einen bestimmten Maximalwert b nicht überschreiten. Mit anderen Worten, es ist $(1 - b)$ Cer nötig, um das gesamte eingesetzte Neodym in der vierwertigen Stufe zu stabilisieren. Ist nun a grösser als b so gilt:

(1- a) Cer stabilisieren $\frac{(1-a)}{(1-b)}$ b Nd(IV).

Der Anteil an Nd(IV) von dem gesamt eingesetzten Neodym ist dann:

$$\%Nd^{IV} = \frac{(1-a)}{(1-b)} \frac{b}{a} 100 \text{ (I)}$$

In dem vorliegenden Fall wurde aus den Analysenwerten für b der Wert 0,3 ermittelt. Mit diesem Wert wurden nun für verschiedene a-Werte die zu erwartenden Prozentanteile von Nd(IV) errechnet und mit den gefundenen verglichen.

Tab. 7 Berechnete und gefundene $\%Nd(IV)$ von gesamt Nd

a	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\%Nd(IV)$ ber.	64	43	29	18	11	5
$\%Nd(IV)$ gef.	58	36	20	13	9	4

Die berechneten $\%Nd(IV)$ -Werte sind in Abbildung 6 als gestrichelte Linie eingetragen. Alle berechneten Werte liegen über den gefundenen. Es ist also weniger Neodym oxidiert worden, als nach diesen theoretischen Überlegungen zu erwarten war.

Zum Schluss dieses Abschnitts möchte ich noch auf den Zusammenhang zwischen Farbe und Oxidationsstufe hinweisen. Überall da, wo auf Grund der Analysen Nd(IV) vorhanden ist, sind die Präparate dunkel gefärbt. Präparate mit wenig Nd(IV) sind

Hier lagen Perowskitphase und die hexagonale Phase von $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ gemeinsam vor. Der Einbau von Dy(IV) in BaCeO_3 hatte zur Folge, dass die Perowskitzelle kleiner wurde. Zunehmender Überschuss an BaO führte wieder zum Anwachsen des Zellvolumens.

Tab. 40 Gitterdaten der Perowskitzellen im System $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$

Ce/Dy Mol %	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å ³]
100/0	6,236	8,788	6,216	85,16
90/10	6,219	8,756	6,200	84,40
80/20	6,221	8,760	6,202	84,50
70/30	6,226	8,768	6,208	84,72
60/40	6,233	8,776	6,215	84,99
50/50	6,239	8,786	6,220	85,23

5.4. $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ UND ISOTYPE VERBINDUNGEN

Neben $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ existieren isotype Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{Ba}_3\text{SE}_4\text{O}_9$ für SE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Sc. Ausserdem kristallisiert noch $\text{Sr}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ in diesem Strukturtyp. Alle diese Verbindungen werden durch Glühen an Luft von BaCO_3 beziehungsweise SrCO_3 im stöchiometrischen Verhältnis mit den

dass die kristallgeometrischen Verhältnisse für den Einbau von Nd(IV) in BaPrO₃ besonders günstig sind. Das System Ba(PrNd)O_x ist vom Verfasser dieser Arbeit bereits untersucht worden (20), jedoch wurden die Mischoxide unter anderen Bedingungen präpariert. Dabei waren die vermengten Ausgangssubstanzen locker in die Al₂O₃-Schiffchen gefüllt worden. Dies führte bei 1350 °C zur teilweisen Reaktion von Barium, Praseodym (21) und wahrscheinlich auch Neodym mit dem Schiffchenmaterial. Durch das Herstellen von Presslingen aus den Ausgangsgemengen konnten diese Reaktionen fast völlig vermieden werden. Ein nochmaliges Präparieren des Systems Ba(PrNd)O_x sollte die Frage beantworten, ob sich durch die verbesserten Präparationsbedingungen der Anteil an Nd(IV) erhöhen lässt. Die Mischoxide wurden nach folgender Stöchiometrie präpariert:



In dieser Versuchsreihe wurde x von 1 bis 0 in Intervallen von 0,1 variiert. Die Ausgangssubstanzen wurden mechanisch gemischt, zu Pillen gepresst und bei 1350 °C auf die übliche Weise geglüht. Das Pillenpressen verkürzte die Glühzeit im Vergleich zu den früheren Arbeiten von 4-5 auf 3 Tage. Wie bei den Mischoxiden aus dem System Ba(CeNd)O_x, die bei 1350 °C geglüht worden

waren, fielen nach dem Glühen fest zusammengebackene Presslinge an, die nur mit grosser Mühe zu verreiben waren. Nach dem Verreiben lagen die Präparate als homogene, lockere Pulver vor. Das Oxid ohne Neodym war, wie in der Literatur berichtet (16), dunkelbraun. Die Mischoxide mit Neodym waren schwarz. Stieg der Neodymanteil über 60 %, so wich das Schwarz einem schmutzigen Grau. Das Oxid, das nur Neodym enthielt, war wieder hellblau.

Sämtliche Mischoxide waren in verdünnten Säuren löslich und wurden jodometrisch analysiert. Die Ergebnisse der Analysen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Tab. 8 Oxidationsstufen der Mischoxide aus dem System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$

Pr/Nd Mol %	Ox.- Wert	erw. Wert ohne Nd	Beitrag von Nd(IV)	%Nd(IV)	%Nd(IV)Er- gebnisse aus (20)
100/0	3,99	4,00	-	-	-
90/10	3,98	3,90	0,08	100	100
80/20	3,94	3,80	0,14	70	63
70/30	3,86	3,70	0,16	53	47
60/40	3,72	3,60	0,12	30	27
50/50	3,60	3,50	0,10	20	17
40/60	3,49	3,40	0,09	15	12
30/70	3,32	3,30	0,02	3	-
20/80	3,20	3,20	-	-	-
10/90	3,10	3,10	-	-	-
0/100	3,00	3,00	-	-	-

Die Oxidationsstufe von BaPrO_3 beträgt 3,99. Literaturangaben (31) schwanken zwischen 3,98 und 3,99. Deshalb wurde beim Präparat mit 90/10 Mol% mit der Oxidationsstufe 3,98 angenommen, dass sämtliches Neodym vierwertig ist. Mit Ausnahme der Präparate mit mehr als 70 % Neodym zeigen die übrigen Verbindungen wieder eine höhere Oxidationsstufe, als man vom Praseodymgehalt her erwarten würde. Dies kann nur auf eine Oxidation von Neodym zurückgeführt werden. Der Vergleich mit früheren Ergebnissen, die in einer zusätzlichen Spalte aufgeführt worden sind, zeigt eine geringe, im Trend jedoch eindeutige Erhöhung der Oxidationsstufe. Um auch hier den Zusammenhang zwischen dem Prozentgehalt Nd(IV) und der bereits vorhandenen Menge Perowskit zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 7 %Nd(IV) gegen das Molverhältnis Pr/Nd aufgetragen.

Aus Abbildung 7 ist ein stetiges Anfallen der Nd(IV)-Rate mit steigendem Gesamtgehalt zu sehen. Bei dem Mol-Verhältnis $\text{Pr/Nd} = 70/30$ macht die Kurve allerdings einen Sprung. Von da an wurde keinerlei Nd(IV) mehr gefunden. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass die bereits vorhandene Menge Perowskit Einfluss auf die Oxidationsrate von Neodym ausübt. Dieses Phänomen wurde auch bei anderen, noch zu besprechenden Systemen gefunden. Es soll an späterer Stelle diskutiert werden.

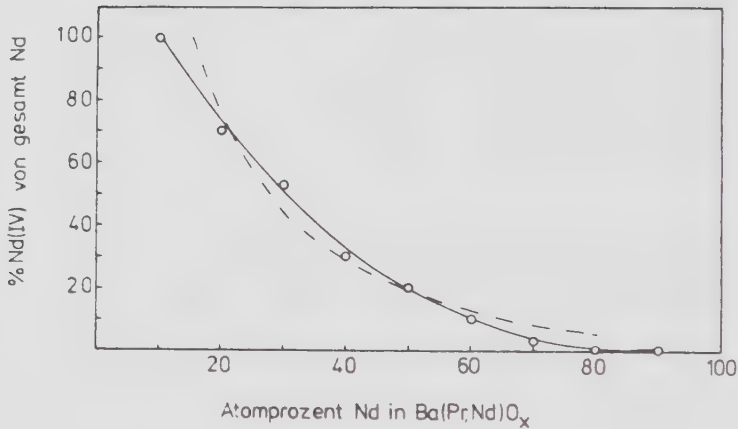


Abb. 7 Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System $\text{Ba}(\text{Pr,Nd})\text{O}_x$

Weiter ist aus Abbildung 7 zu ersehen, dass ungefähr 10 % Nd vollständig vierwertig in BaPrO_3 eingebaut worden sind. Setzt man diesen Wert in Gleichung I aus Abschnitt 2.1.2. ein, so ergeben sich folgende zu erwartende Werte für %Nd(IV) von gesamt Nd. Der Vergleich mit den gefundenen Werten zeigt, dass die berechneten Prozentsätze Nd(IV) in allen Fällen zu nitrid liegen. Dies muss daran liegen, dass der aus dem Schaubild ermittelte b-Wert von 10 % zu niedrig ist. Der folgende Meßpunkt

Tab. 9 Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd

a	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
%Nd(IV) ber.	44	26	17	11	7	5	3	1
%Nd(IV) gef.	70	53	30	20	15	3	-	-

bei 20 % ist aber sicher zu hoch. Um einen genaueren Wert für b zu ermitteln, soll Gleichung I nach b aufgelöst werden und aus den gefundenen Nd(IV)-Prozentsätzen b berechnet werden.

$$\%Nd^{IV} = \frac{(1-a) b}{(1-b) a} 100 \quad (I)$$

In einfache Dezimalbrüche umgewandelt ergibt sich

$$Nd^{IV} = \frac{(1-a) b}{(1-b) a} ,$$

nach b aufgelöst

$$b = \frac{a \cdot Nd^{IV}}{1-a + a \cdot Nd^{IV}} \quad (II)$$

Aus Gleichung II lässt sich nun mit den gegebenen a-Werten und den gefundenen Nd(IV)-Werten ein b-Wert errechnen.

Tab. 10 Aufstellung der errechneten b-Werte

a	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
%Nd(IV) gef.	70	53	30	20	15	3
b	0,15	0,12	0,17	0,17	0,16	0,07

Aus diesen Werten wurde - der Wert für $a = 0,3$ wurde, da mit extrem grosser Fehlerwahrscheinlichkeit behaftet, nicht berücksichtigt - $b = 0,16$ als Mittelwert berechnet. Das heisst, dass die Grenze, bei der gerade noch alles Neodym zur vierwertigen Stufe oxidiert wird, bei dem Mol-Verhältnis $\text{Pr/Nd} = 84/16$ liegt. Dieser Wert wurde dann in Gleichung I eingesetzt und neue zu erwartende Werte für $\% \text{Nd(IV)}$ errechnet.

Tab. 11 Aus neuem b-Wert berechnete und gefundene $\% \text{Nd(IV)}$ von gesamt Nd

a	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
$\% \text{Nd(IV)}$ ber.	76	44	29	19	13	8	5	2
$\% \text{Nd(IV)}$ gef.	70	53	30	20	15	3	-	-

Die neu berechneten Werte für Nd(IV) sind in Abbildung 7 als gestrichelte Linie eingetragen.

Die Erwartung, dass BaPrO_3 wegen der besonders günstigen Kristallgeometrie einen hohen Anteil an Nd(IV) aufnehmen kann, hat sich nicht erfüllt. Die Oxidationsrate von Neodym im System Ba(CeNd)O_x liegt deutlich über der vom System Ba(PrNd)O_x . Cer ist auch leichter als Praseodym zur vierwertigen Stufe zu oxidieren. Wie schon erwähnt, ist Praseodym als binäre Verbindung

an Luft nicht vollständig als Pr(IV) darstellbar. Es wird also ein Teil der Gitterenergie von BaPrO_3 dazu verwandt werden müssen, Praseodym vollständig vierwertig zu stabilisieren. Es kann also weniger Gitterenergie als bei BaCeO_3 zur Stabilisation von Nd(IV) gebraucht werden. Von diesem Gesichtspunkt her wäre die geringere Oxidationsrate von Neodym im System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ zu erklären.

2.3. DAS SYSTEM $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$

Gleicher Gitter- und Formeltyp sowie ähnliche Gitterparameter wurden in der Einleitung als Bedingungen genannt, um Mischoxide mit der fiktiven Verbindung BaNdO_3 zu bilden. Nach den Erfahrungen aus den ersten beiden Systemen $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$ und $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ scheint noch eine weitere Bedingung hinzuzukommen. Die Wirtssubstanz muss neben günstigen kristallgeometrischen Eigenschaften noch hohe Stabilität aufweisen. Aus diesem Grund bot sich als weitere Wirtssubstanz BaThO_3 an. Die vierwertige Stufe bestimmt weitgehend die Chemie des Thoriums. Das binäre Oxid ThO_2 ist leicht darstellbar. Es ist also zu erwarten, dass BaThO_3 genügend Gitterenergie besitzt, um Nd(IV) zu stabilisieren. Allerdings zeigt ein Vergleich der Ionenradien, dass der Radius von Th(IV) relativ gross ist.

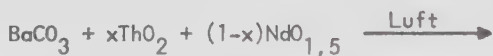
Ionenradien nach

F.S.GALASSO (22)	Th(IV)	Ce(IV)	Pr(IV)	Nd(IV)
Å	1,02	0,94	0,92	0,91*)

*) Der Wert für Nd(IV) wurde extrapoliert.

Erfahrungsgemäss ist aber Mischkristallbildung bei Ionenradiendifferenzen bis zu 15 % noch möglich.

Präpariert wurde nach folgender Stöchiometrie:



Da es hauptsächlich darum ging, im Bereich mit hohem Nd(IV)-Anteil zu arbeiten, wurde x in 0,1 Schritten von 1 bis 0,3 variiert. Die Metalle wurden, wie in Abschnitt 2.1.2. beschrieben, gemeinsam gefällt (Thorium wurde dabei als $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ gelöst), zu Pillen verarbeitet und zunächst bei 1350 °C gegläht. Die Auswertung der Röntgendiagramme der Präparate ergab jedoch, dass bei dieser Temperatur der Perowskit BaThO_3 nicht phasenrein zu erhalten war. Es war noch deutlich ThO_2 vorhanden. Erst bei 1250 °C war nach drei Tagen Glühzeit phasenreines BaThO_3 zu erhalten. Die Mischoxide wurden deshalb bei 1250 °C präpariert.

Später stellte sich heraus, dass bei einem geringeren Sauerstoffangebot BaThO_3 auch bei 1350 °C phasenrein zu erhalten ist.

Dies erforderte aber eine Atmosphäre von 96 % Stickstoff und 4 % Sauerstoff. Es erschien aber nicht sinnvoll, die Temperatur zu erhöhen und dabei ein erheblich geringeres Sauerstoffangebot in Kauf zu nehmen. Nach dem Glühen bei 1250 °C an Luft fielen mässig zusammengebackene Presslinge an, die leicht zu verreiben waren. Die Farbe von BaThO_3 war schneeweiss. Die übrigen Oxide, die Neodym enthielten, waren dunkel gefärbt. Das Präparat mit 10 % Neodym war dunkelbraun; Präparate mit höherem Neodymgehalt waren tiefschwarz.

Sämtliche Präparate waren in Säuren unlöslich. Deshalb konnte die Oxidationsstufe nicht jodometrisch bestimmt werden. Zur Bestimmung der Oxidationsstufe wurde das in Abschnitt 1.2.2. beschriebene Verfahren benutzt. Die Ergebnisse der Analysen sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tab. 12 Oxidationsstufen aus der Mischoxidreihe $\text{Ba(ThNd)}\text{O}_x$

Th/Nd Mol %	Beitrag von Nd(IV)	erw.Wert ohne Nd	Ox.- Wert	%Nd(IV)
100/0	-	4,00	-	-
90/10	0,09	3,90	3,99	90
80/20	0,19	3,80	3,99	95
70/30	0,15	3,70	3,85	50
60/40	0,12	3,60	3,72	30
50/50	0,10	3,50	3,60	20
60/40	0,07	3,40	3,47	12
70/30	0,06	3,30	3,36	9

Zum Unterschied zu den jodometrischen Analysen konnte bei dieser Analysenmethode nur der Beitrag von Nd(IV) gemessen werden. Th(IV) wird unter diesen Bedingungen von Wasserstoff nicht angegriffen. Beim Präparat mit 100 Mol% Thorium wurde bei der Reduktion kein Wasser gefunden. Deshalb wurde nach Vergleich der Röntgendiagramme mit der Literatur die Oxidationsstufe 4,00 für BaThO_3 eingesetzt. Das bei der Reduktion der anderen Präparate gefundene Wasser wurde vollständig dem Neodym zugeschlagen und so der Beitrag von Nd(IV) errechnet.

Die Ermittlung des Molverhältnisses Th/Nd, bei dem gerade noch alles Neodym vollständig vierwertig vorliegt, war auf den ersten Blick nicht eindeutig durchzuführen. Bei dem Oxid mit 10 % Neodym ergab die Analyse 90 % vierwertiges Neodym. Es soll aber darauf hingewiesen werden - dafür spricht der Wert bei Mol% Th/Nd = 80/20 -, dass es innerhalb der Fehlerbreite der Analyse durchaus möglich ist, dass alles Neodym vierwertig vorliegt. Beim Präparat 80/20 sprechen die Oxidationswerte der übrigen Oxide der Reihe dafür, dass 95 % Nd(IV) zu hoch liegt. Ein klareres Bild erhält man, wenn man aus sämtlichen gefundenen Oxidationsstufen den Grenzwert für vollständige Oxidation von Neodym ermittelt. Dazu wurde wieder Gleichung (II) verwendet.

$$b = \frac{\text{Nd}^{\text{IV}} \cdot a}{a\text{Nd}^{\text{IV}} + 1 - a}$$

Tab. 13 Ermittelte b-Werte für $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$

a	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
%Nd(IV) gef.	95	50	30	20	12	9
b	0,19	0,18	0,17	0,17	0,15	0,17

Der Mittelwert von b beträgt 0,17. Es werden danach maximal 17 % Neodym vollständig von BaThO_3 als Nd(IV) stabilisiert. Mit $b = 0,17$ wurden aus Gleichung (I) die zu erwartenden Werte für %Nd(IV) errechnet.

$$\% \text{Nd}^{\text{IV}} = \frac{(1-a) b}{(1-b) a} 100$$

Tab. 14 Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd

a	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
%Nd(IV) ber.	100	82	48	31	20	14	9
%Nd(IV) gef.	90	95	50	30	20	12	9

Die gefundenen und berechneten Werte sind als durchgezogene beziehungsweise gestrichelte Linie in Abbildung 6 eingetragen.

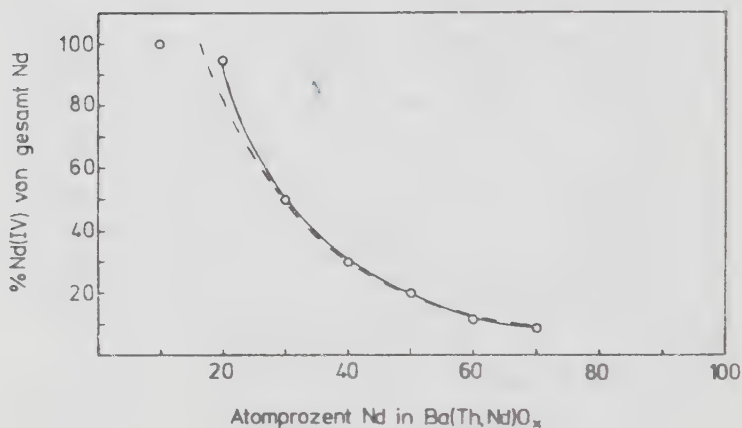


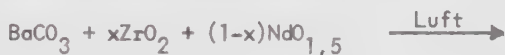
Abb. 8 Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System
Ba(ThNd)O_x

Die gefundene Oxidationsrate entsprach nicht den Erwartungen. Das System Ba(ThNd)O_x enthielt nicht wesentlich mehr Nd(IV) als das System Ba(PrNd)O_x. Ich möchte aber daran erinnern, dass nicht bei der Temperatur gearbeitet werden konnte, die wünschenswert gewesen wäre, um möglichst viel Neodym zu oxidieren. Die Glühtemperaturen lagen bei 1250 °C. Beim System Ba(CeNd)O_x wurden bei 1100°C 10% Neodym als Nd(IV) vollständig stabilisiert, bei 1350 °C aber bereits 30 % Nd(IV).

2.4. DAS SYSTEM $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$

Als weitere Matrix zur Aufnahme von Nd(IV) bot sich BaZrO_3 , auch ein Perowskit, an. In seinen Verbindungen ist das Zirkonium in der Regel vierwertig. Der Ionenradius von Zr(IV) beträgt 0,79 Å. Ein Wert, der noch Mischoxidbildung mit Nd(IV) erwarten lässt. BaZrO_3 konnte bei 1350 °C ohne weiteres präpariert werden, so dass sich die ganze Mischoxidreihe bei dieser Temperatur darstellen liess.

Präpariert wurde nach folgender Stöchiometrie:



X wurde in 0,1 Intervallen von 1 bis 0,4 variiert. Auch diesmal wurde auf vollständige Darstellung der Mischoxidreihe verzichtet, da sich gezeigt hatte, dass die Präparate mit geringem Neodymgehalt bereits Aufschluss über das Stabilisierungsvermögen der eingesetzten Matrix geben.

Die Ausgangssubstanzen wurden in der Achatreibschale innig vermengt, zu Presslingen verarbeitet und bei 1350 °C geglüht. Die Glühzeit war bei dieser Versuchsreihe kürzer als bei den bisherigen Mischoxidreihen. Bereits nach zwei Tagen Glühen zeigten die Oxide homogenes Aussehen und Gewichtskonstanz. Die Presslinge waren mässig zusammengebacken und konnten leicht

verrieben werden. BaZrO_3 fiel als weisses Pulver an. Die übrigen Präparate, die alle Neodym enthielten, zeigten eine helle, rotbraune Färbung. Sämtliche Oxide der Reihe waren in Säuren unlöslich und mussten wieder durch Reduktion analysiert werden. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tab. 15 Oxidationswerte der Mischoxide aus dem System
 $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$

Zr/Nd Mol %	Beitrag von Nd(IV)	erw. Wert ohne Nd	Ox.- Wert	%Nd(IV)
100/0	-	4,00		-
90/10	0,04	3,90	3,94	40
80/20	0,05	3,80	3,85	25
70/30	0,03	3,70	3,73	10
60/40	0,03	3,60	3,63	8
50/50	0,01	3,50	3,51	2
60/40	-	3,40		-

Auf Grund der Analysenmethode konnte bei diesem System wieder nur der Beitrag von Nd(IV) direkt gemessen werden. Zirkonium wird von Wasserstoff unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Die Oxidationsstufe von Zirkonium wurde auf Grund der Literaturwerte bei allen Berechnungen als positiv vierwertig vorausgesetzt. Wie bei den vorangegangenen Systemen wurde aus den gefundenen Prozentwerten Nd(IV) der Höchstwert an Neodym ermittelt, der vollständig oxidiert wird.

Tab. 16 Berechnete b-Werte für das System $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$

a	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
%Nd(IV) gef.	40	25	10	8	2	-
b	0,04	0,06	0,04	0,05	0,02	

Der gemittelte b-Wert beträgt 0,04. Das heisst: 4 % Neodym werden von BaZrO_3 vollständig oxidiert. Aus diesem Wert wurde wieder ein theoretischer Wert für %Nd(IV) bei den eingesetzten Mischungsverhältnissen berechnet.

Tab. 17 Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd

a	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
%Nd(IV) ber.	38	17	10	6	4	3
%Nd(IV) gef.	40	25	10	8	2	-

Die berechneten Werte sind in Abbildung 9 als gestrichelte Kurve, die gefundenen als durchgezogene Linie eingetragen.

Die Ergebnisse der Analysen entsprachen wieder nicht den Erwartungen. Trotz hoher Stabilität von Zr(IV) und ähnlichem Ionenradius konnte nur ein sehr geringer Prozentsatz Nd(IV) stabilisiert werden. Aus den bis jetzt beschriebenen Ergebnissen kann dieser Sachverhalt nicht erklärt werden. Erst

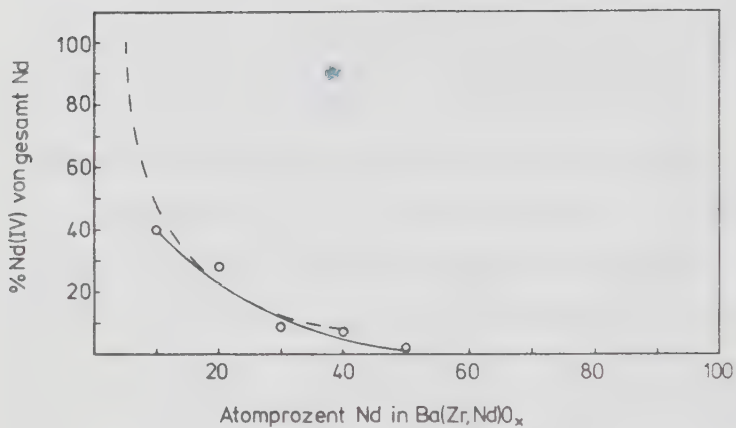


Abb. 9 Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System
 $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$

die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen lieferten Anhaltspunkte zur Deutung der geringen Menge Nd(IV) die von BaZrO_3 stabilisiert werden kann.

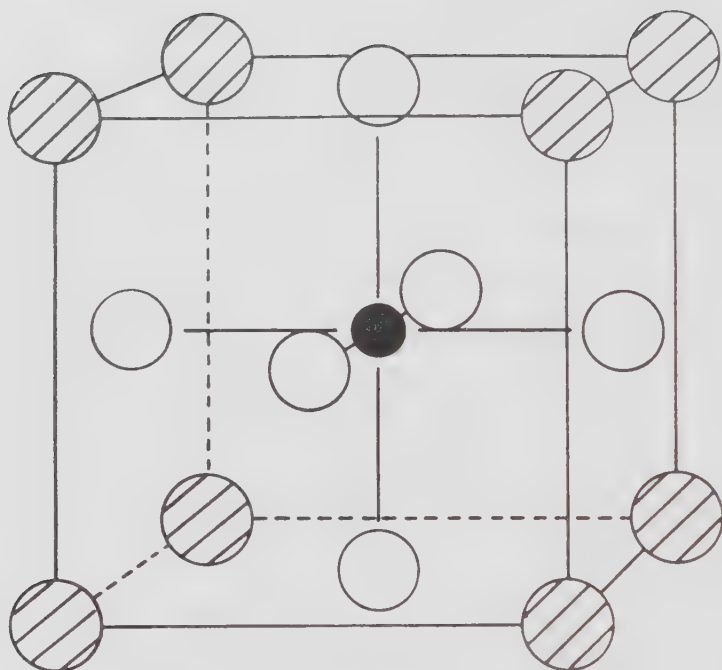
3. RÖNTGENOGRAPHISCHE CHARAKTERISIERUNG

3.1. DIE PEROWSKITSTRUKTUR

Sämtliche eingesetzte Wirtsgitter waren Oxide vom Typ ABO_3 . Die meisten Verbindungen dieses Formeltyps kristallisieren in der Perowskitstruktur. Dieser Strukturtyp wurde erstmals bei dem Mineral Perowskit $CaTiO_3$ gefunden und nach ihm benannt. Bei der Perowskitstruktur befindet sich das B-Kation im Zentrum der kubischen Elementarzelle. Das A-Kation besetzt die Ecken des Kubus. Die Sauerstoffionen sind auf den Flächenmitten angeordnet, umgeben also oktaederförmig das zentrale B-Kation. A-Kation und die Sauerstoffionen bilden für sich genommen ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Daraus ist schon zu ersehen, dass das Gitter nur beständig ist, wenn die Ionen auf den A- und den Sauerstoffplätzen von ähnlicher Grösse sind. In der Dimension der Elementarzelle ausgedrückt beträgt die Entfernung B-O $a/2$. Der Abstand A-O entspricht der halben Flächendiagonalen $a/\sqrt{2}$. Daraus folgt, dass für die Radien der beteiligten Ionen die Gleichung gelten muss:

$$R_A + R_O = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_B + R_O)$$

GOLDSCHMIDT konnte zeigen, dass die Perowskitstruktur dann stabil ist, wenn ein Toleranzfaktor t [$t = R_A + R_O / \sqrt{2} (R_B + R_O)$]



A- Kation



B- Kation



Sauerstoff

Abb. 10 Die Perowskitstruktur

Werte zwischen 1 und 0,75 annimmt. Für kleine Werte des Toleranzfaktor (0,75 bis 0,9) sind die Perowskitstrukturen nicht mehr streng kubisch sondern verzerrt. Diese Überlegungen gelten streng genommen nur dann, wenn man für die Berechnung der Toleranzfaktoren homogene Datensätze von Ionenradien verwendet.

3.2. KRISTALLDATEN DER EINGESETZTEN WIRTSGITTER

Die Kristalldaten der hier vorwiegend eingesetzten Wirtsgitter sind in der Literatur bereits angegeben worden. JACOBSON et al. (23) beschreiben die Verbindungen BaCeO_3 und BaPrO_3 als orthorhombische Perowskite mit folgenden Zelldaten:

BaCeO_3 $a=6,212 \text{ \AA}$ $b=6,235 \text{ \AA}$ $c=8,781 \text{ \AA}$ RG Pbnm

BaPrO_3 $a=6,181 \text{ \AA}$ $b=6,214 \text{ \AA}$ $c=8,722 \text{ \AA}$ RG Pbnm

Dies entspricht bei Standardaufstellung laut Int.Tables (33):

BaCeO_3 $a=6,235 \text{ \AA}$ $b=8,781 \text{ \AA}$ $c=6,212 \text{ \AA}$ RG Pnma

BaPrO_3 $a=6,214 \text{ \AA}$ $b=8,722 \text{ \AA}$ $c=6,181 \text{ \AA}$ RG Pnma

T.NAKAMURA (34) gibt als Gitterparameter für BaThO_3 folgende Werte an:

BaThO_3 $a=6,376 \text{ \AA}$ $b=8,992 \text{ \AA}$ $c=6,345 \text{ \AA}$ RG Pnma

Die drei Gitter kristallisieren in der gleichen Raumgruppe

und sind isotyp. M.YOSHIMURA et al. (24) konnten die gefundenen orthorhombischen Zellen als Überstruktur einer ursprünglichen leicht verzerrten Perowskitstruktur deuten. Die ursprüngliche Perowskitzelle ist monoklin verzerrt ($a=c > b$, $\beta > 90^\circ$). Vier dieser monoklinen Zellen bilden die gefundene orthorhombische Zelle (siehe Abbildung 11). Monokline und orthorhombische Gitterparameter hängen folgendermassen zusammen:

Monokline Zelle	$a' = c' > b'$ $\beta \neq 90^\circ$
orthorhombische Zelle	$a = a' \sqrt{2(1 - \cos \beta)}$ $b = 2b'$ $V = 4V'$

Aus dieser Beziehung ergeben sich folgende Gitterparameter der Perowskitzelle (Tabelle 18):

Verbindung	Gitterkonstanten (Å) Perowskitzelle (Å)	
BaCeO_3	$a' = 6,235$	$a = c = 4,401$
	$b' = 8,781$	$b = 4,391$
	$c' = 6,212$	$= 90^\circ 12'$
BaPrO_3	$a' = 6,214$	$a = c = 4,386$
	$b' = 8,722$	$b = 4,361$
	$c' = 6,181$	$= 90^\circ 16'$
BaThO_3	$a' = 6,376$	$a = c = 4,495$
	$b' = 8,992$	$b = 4,496$
	$c' = 6,345$	$= 90^\circ 20'$

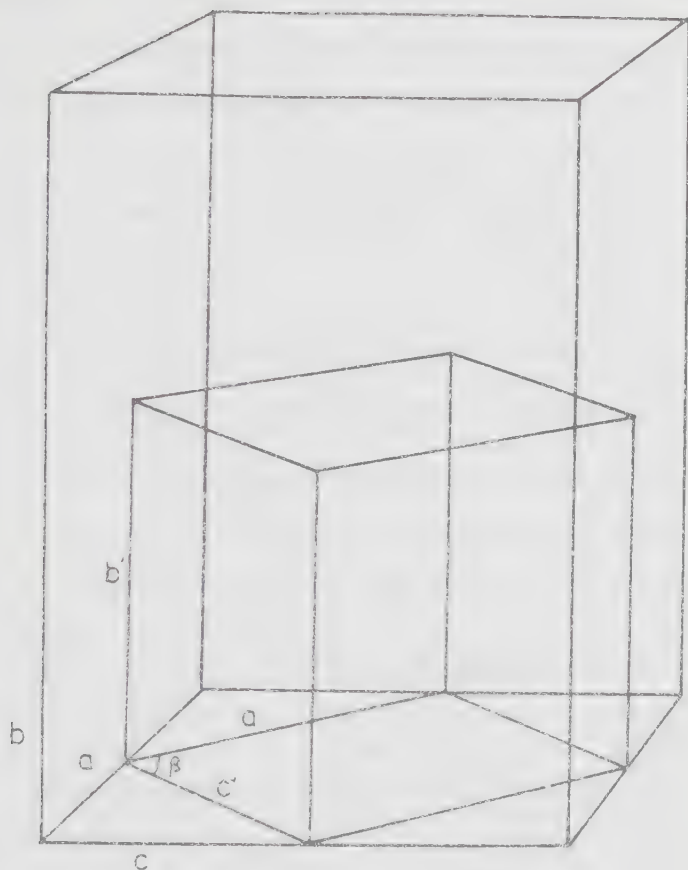


Abb. 11 Perowskitzelle mit Überstruktur

BaZrO_3 wird von R. ROTH (32) als kubischer Perowskit mit $a = 4,192$ beschrieben.

3.3. DIE CALCIUMFERRITPHASE

Dreiwertiges Neodym verbindet sich bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1400 °C mit BaO zu BaNd_2O_4 . Diese Verbindung kristallisiert im Kristallgitter von CaFe_2O_4 . H. SCHWARZ und D. SOMMERT (25) geben für BaNd_2O_4 folgende Parameter an:

$a = 10,592 \text{ \AA}$ $b = 12,454 \text{ \AA}$ $c = 3,602 \text{ \AA}$ RG Pnam

3.4. RÖNTGENDIAGRAMME DES SYSTEMS $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

3.4.1. RÖNTGENDIAGRAMME DER BEI 1100 °C GEGLÜHTEN PRÄPARATE.

Die Röntgenfilme der Präparate zeigten je nach dem Ce/Nd-Verhältnis unterschiedliche Linienmuster. In folgender Tabelle sind die gefundenen Phasen zusammengestellt.

Tab. 19 Zusammenstellung der gefundenen Phasen beim System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Mol % Ce/Nd	gefundene Phasen
100/0	Perowskit BaCeO_3
95/05	Perowskit
90/10	Perowskit
85/15	Perowskit
80/20	Perowskit + Nd_2O_3
75/25	Perowskit + Nd_2O_3 + Calciumferrit BaNd_2O_4
70/30	Perowskit + Calciumferrit
65/35	Perowskit + Calciumferrit
60/40	Perowskit + Calciumferrit
55/45	Perowskit + Calciumferrit

Mit steigendem Neodymgehalt treten zusätzlich zum Perowskitmuster zunächst die Linien von Nd_2O_3 und die von BaNd_2O_4 auf. Dabei erscheinen die Röntgenreflexe von Nd_2O_3 und BaNd_2O_4 -beide Verbindungen enthalten Neodym in der dreiwertigen Stufe- erst bei Mischoxiden mit einem Neodymgehalt grösser als 15 %. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Daten der Oxidationswertbestimmung, so erkennt man, dass bei den Röntgendiagrammen der Präparate, die auf Grund der Analysen kein dreiwertiges Neodym enthalten, nur die Perowskitphase zu finden ist. Beim Präparat 85/15 ist der Prozentsatz

Tab. 20 Gitterkonstanten der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Mol % Ce/Nd	a	b	c	V^*
100/0	6,237	8,788	6,216	85,17
95/15	6,231	8,783	6,211	84,98
90/10	6,227	8,778	6,207	84,82
85/15	6,225	8,778	6,215	84,90
80/20	6,230	8,784	6,210	84,96
75/25	6,231	8,784	6,212	85,00
70/30	6,234	8,788	6,214	85,10
65/35	6,238	8,790	6,218	85,24
60/40	6,244	8,792	6,224	85,41
55/45	6,248	8,802	6,228	85,62

an Nd(III) noch zu gering, um auf den Röntgenfilmen gesehen zu werden. Dies deutet darauf hin, dass vierwertiges Neodym in die Perowskitphase eingebaut worden ist. Einen weiteren Anhaltspunkt für den Einbau von Nd(IV) in BaCeO_3 ergeben die Gitterparameter der Perowskitphase, die in Tabelle 20 angegeben sind.

Neben den Gitterparametern sind in Tabelle 20 noch die Zellvolumina V^* der Perowskitzellen eingetragen. Hier lässt sich im Verlauf der Präparationsreihe ein deutlicher Trend beobachten. Mit steigendem Neodymgehalt wird das Zellvolumen zunächst kleiner. Dies ist auf den Einbau des kleineren Nd(IV)-Ions in BaCeO_3 zurückzuführen.

Übersteigt der Neodymgehalt 10 %, so werden die Zellvolumina wieder kontinuierlich grösser. Die jodometrischen Analysen ergaben, dass ab dieser Grenze das eingesetzte Neodym nicht mehr vollständig oxidiert wird. Hier liegt dreiwertiges Neodym als Nd_2O_3 oder als BaNd_2O_4 vor. Da bei der Einwaage der Ausgangsverbindungen stets ein Molverhältnis von 1 BaCO_3 :1 $(\text{Ce,Nd})\text{O}_x$ vorgegeben wurde, bedeutet dies, dass BaO im Überschuss vorhanden sein sollte. Auf den Röntgendiagrammen waren aber keine Reflexe zu finden, die auf das Vorhandensein von BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder BaCO_3 hingewiesen hätten. Das Anwachsen

der Zellvolumina deutet darauf hin, dass hier feste Lösung von BaO in BaCeO₃ vorliegt.

Als Gitterkonstanten für BaNd₂O₄ wurde gefunden:

$$a = 10,594 \text{ \AA} \quad b = 12,450 \text{ \AA} \quad c = 3,601 \text{ \AA}$$

Diese Werte blieben im Verlauf der Versuchsreihe konstant.

Bei dieser Phase ist also unwahrscheinlich, dass sie ein Fremdoxid in fester Lösung aufzunehmen vermag.

3.4.2. RÖNTGENDIAGRAMME DER BEI 1350 °C GEGLÜHTEN PRÄPARATE

Die Röntgenfilme der Präparate dieser Versuchsreihe zeigten wieder ein vom Ce/Nd-Verhältnis abhängendes Linienmuster.

Tab. 21 Zusammenstellung der gefundenen Phasen beim System Ba(CeNd)_xO_x

Mol % Ce/Nd	gefundene Phasen
100/0	Perowskit BaCeO ₃
90/10	Perowskit
80/20	Perowskit
70/30	Perowskit
60/40	Perowskit + Nd ₂ O ₃
50/50	Perowskit + Calciumferrit
40/60	Perowskit + Calciumferrit
30/70	Perowskit + Calciumferrit
20/80	Perowskit + Calciumferrit
10/90	Perowskit + Calciumferrit
0/100	Calciumferrit

Auch hier traten die Perowskitphase und die Calciumferritphase auf. In vorstehender Tabelle sind die bei den einzelnen Präparaten gefundenen Phasen zusammengestellt.

Die Röntgenfilme der Präparate mit den Molverhältnissen Ce/Nd 90/100 und 80/20 zeigten Reflexe, die der Struktur von BaCeO_3 zuzuordnen waren. Dabei fiel auf, dass die Intensität der Reflexe, die die Indizierung mit der orthorhombischen Überstruktur forderten, schwächer wurde. Die Intensität der Reflexe, die die monoklin verzerrte Perowskitzelle bestimmen, blieb erhalten. Bei den Präparaten 70/30 bis 40/60 waren die Reflexe der orthorhombischen Überstruktur nicht mehr zu sehen. Ausserdem waren Aufspaltungen einzelner Reflexe, die durch die monokline Verzerrung verursacht werden, nicht mehr zu erkennen. Die Röntgendiagramme dieser Präparate konnten kubisch indiziert werden. In Tabelle 22 sind die Gitterparameter der orthorhombischen Überstruktur und die der Perowskitzelle angegeben.

Die Gitterkonstanten von BaNd_2O_4 hatten bei allen Präparaten folgende Werte:

$$a = 10,594 \text{ \AA} \quad b = 12,451 \text{ \AA} \quad c = 3,602 \text{ \AA}$$

Tab. 22 Gitterparameter der Perowskitphase im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Mol % Ce/Nd	orthorhombische Zelle [Å]	Perowskitzelle [Å]	V^* [Å ³]
100/0	$a' = 6,236$	$a = c = 4,403$	85,16
	$b' = 8,788$	$b = 4,394$	
	$c' = 6,216$	$= 90^\circ 11'$	
90/10	$a' = 6,225$	$a = c = 4,395$	84,89
	$b' = 8,776$	$b = 4,388$	
	$c' = 6,215$	$= 90^\circ 11'$	
80/20	$a' = 6,215$	$a = c = 4,391$	84,58
	$b' = 8,774$	$b = 4,387$	
	$c' = 6,204$	$= 90^\circ 6'$	
70/30		$a = 4,388$	84,49
60/40		$a = 4,388$	84,49
50/50		$a = 4,389$	84,55
40/60		$a = 4,392$	84,72
30/70	$a' = 6,230$	$a = c = 4,400$	85,05
	$b' = 8,786$	$b = 4,393$	
	$c' = 6,215$	$= 90^\circ 8'$	
20/80	$a' = 6,257$	$a = c = 4,417$	85,95
	$b' = 8,810$	$b = 4,405$	
	$c' = 6,237$	$= 90^\circ 11'$	
10/90	$a' = 6,283$	$a = c = 4,436$	87,05
	$b' = 8,849$	$b = 4,425$	
	$c' = 6,263$	$= 90^\circ 11'$	

In folgender Abbildung sind die einzelnen Volumina der Perowskitzellen gegen den Gehalt an Neodym aufgetragen.

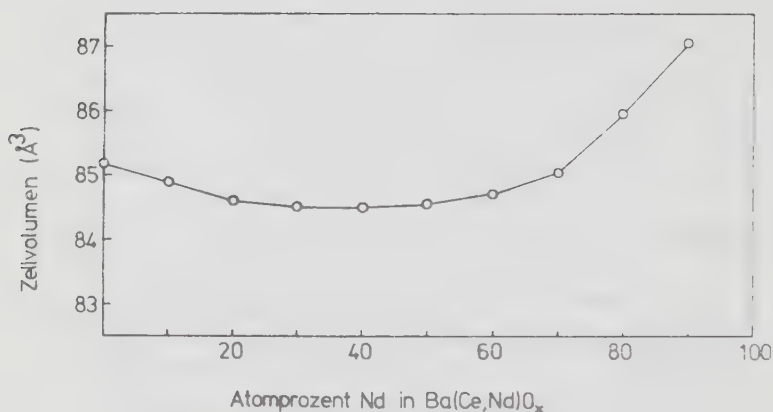


Abb. 12 Formelvolumina der Perowskitzellen im System Ba(CeNd)O_x

Die Röntgendaten stimmen mit den Analyseergebnissen überein. Auf Grund der Analyseergebnisse ist bis zu 30 % Neodym als Nd(IV) in BaCeO₃ eingebaut worden. Die Röntgendaten mit 30 % Neodym und weniger zeigen nur die Perowskitphase. Dabei erfährt das Gitter von BaCeO₃ eine Veränderung. Das Formel-

volumen wird kleiner und die durch das zu grosse Ce(IV)-Ion verursachte Verzerrung geht durch Einbau des kleineren Nd(IV)-Ions zurück. $\text{BaCe}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{O}_3$ kristallisiert im ideal kubischen Perowskitgitter.

Wird mehr als 30 % Neodym angeboten, so bleibt ein Teil des Neodyms dreiwertig. Die Röntgendiagramme zeigen bei diesen Präparaten neben der Perowskitstruktur die Linienmuster von Nd_2O_3 oder BaNd_2O_4 . Ein Anwachsen der Zellvolumina deutet darauf hin, dass BaO, das bei diesen Präparaten im Überschuss vorliegt, in der Perowskitphase gelöst wird.

3.5. RÖNTGENDIAGRAMME DES SYSTEMS $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$

Die Röntgenreflexe des Präparats mit 100 % Praseodym konnten mit den in der Literatur angegebenen Gitterparametern lückenlos indiziert werden. Aus folgender Aufstellung erhält man eine Übersicht über die bei den übrigen Präparaten, deren Präparation in Abschnitt 2.2. beschrieben wurde, gefundenen Phasen.

Tab. 23 Zusammenstellung der gefundenen Phasen beim System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$

Mol % Pr/Nd	gefundene Phasen
100/0	Perowskit BaPrO_3
90/10	Perowskit
80/20	Perowskit + Nd_2O_3
70/30	Perowskit + Calciumferrit

Die Präparate mit mehr als 30 % Neodym zeigten alle die Perowskit- und die Calciumferritphase.

Tab. 24 Gitterkonstanten und Formelvolumina der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$

Mol% Pr/Nd	a	b	c	V^*
100/0	6,209	8,722	6,180	83,98
90/10	6,206	8,749	6,177	83,85
80/20	6,207	8,746	6,178	83,85
70/30	6,209	8,749	6,181	83,94
60/40	6,214	8,752	6,185	84,09
50/50	6,218	8,756	6,189	84,24
40/60	6,226	8,785	6,197	84,74

Die Gitterkonstanten der Calciumferritphase waren bei allen Präparaten der Reihe konstant und betrugen:

$$a = 10,594 \text{ \AA} \quad b = 12,451 \text{ \AA} \quad c = 3,602 \text{ \AA}$$

Die Zusammensetzung der Präparate entspricht den Analyseergebnissen. Beim Präparat 90/10 (Tab.23) liegt alles Neodym als Nd(IV) vor. Auf dem Röntgenfilm sind nur die Reflexe der Perowskitphase zu sehen. Das Präparat 80/20 (Tab.23) enthält

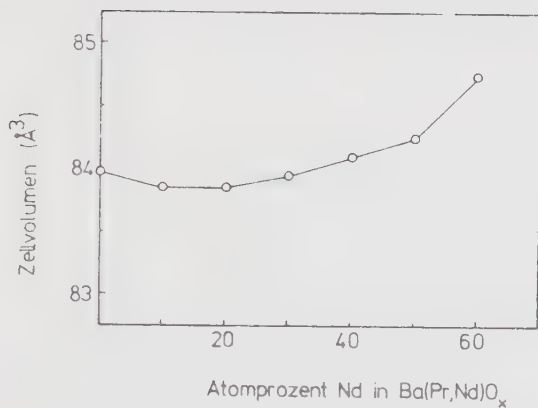


Abb. 13 Formelvolumina der Perowskitzellen im System
 $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$

einen geringen Teil dreiwertiges Neodym. Das Röntgendiagramm zeigt schwache Reflexe von Nd_2O_3 . Auf den Filmen der übrigen Präparate, die alle Nd(III) enthalten, ist deutlich das Liniennmuster der Calciumferritphase zu erkennen. Die Gitterkonstanten und Formelvolumina der Perowskitphase änderten sich wieder mit wechselndem Neodymgehalt. Tabelle 24 enthält die Gitterkonstanten und Formelvolumina dieser Präparations-

reihe. Auch bei dieser Präparationsreihe werden die Formelvolumina der Perowskitzellen zunächst kleiner, um dann mit wachsendem Überschuss an BaO wieder grösser zu werden. In Abbildung 13 ist die Änderung des Formelvolumens mit steigendem Neodymgehalt dargestellt.

3.6. RÖNTGENDIAGRAMME DES SYSTEMS $\text{Ba(ThNd)}_x\text{O}_3$

Das Röntgendiagramm von BaThO_3 konnte mit den in der Literatur angegebenen Gitterparametern indiziert werden. Auf den Röntgenfilmen der Präparate 90/10, 80/20 und 75/25 waren ausser dem Linienmuster des Perowskits keine anderen Reflexe zu erkennen. Die übrigen Präparate waren wieder zweiphasig. Perowskitphase und Calciumferritphase lagen wieder nebeneinander vor. Wegen des Grössenunterschiedes von Th(IV) und Nd(IV) waren der Gang der Gitterkonstanten der Perowskitphase und die Abnahme des Formelvolumens bei dieser Versuchsreihe besonders deutlich zu beobachten. In Tabelle 25 sind die Gitterkonstanten der Perowskitphasen zusammengestellt:

Die Gitterparameter der Calciumferritphase waren wieder:

$$a = 10,954 \text{ \AA} \quad b = 12,451 \text{ \AA} \quad c = 3,602 \text{ \AA}$$

Tab. 25 Gitterkonstanten und Formelvolumina der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$

Mol% Th/Nd	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å ³]
100/0	6,384	8,993	6,347	91,10
90/10	6,364	8,956	6,327	90,15
80/20	6,343	8,945	6,306	89,45
75/25	6,348	8,940	6,312	89,55
70/30	6,343	8,946	6,306	89,46
60/40	6,351	8,945	6,314	89,68
50/50	6,353	8,948	6,316	89,76
40/60	6,360	8,956	6,323	90,04

Auch im System $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$ werden die Formelvolumina der Perowskitphasen mit wachsendem Nd-Gehalt zunächst kleiner, um dann mit steigendem Überschuss an BaO wieder grösser zu werden. In Abbildung 14 sind die Formelvolumina gegen das Atomverhältnis Th/Nd aufgetragen.

Um einen Eindruck vom Einfluss des überschüssigen BaO auf das Zellvolumen zu gewinnen, wurden die Präparate 50/50 und 40/60 nochmals synthetisiert. Diesmal wurde bei der Einwaage der Ausgangssubstanzen berücksichtigt, dass Neodym in BaNd_2O_4 nur halb soviel Barium bindet als in der Perowskitphase. Auf der Grundlage der Analysenergebnisse wurde berechnet, wieviel Barium zur Bildung der Perowskit- und Calciumferritphase

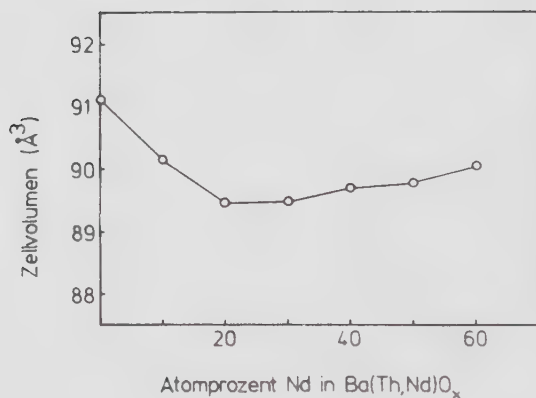


Abb. 14 Formelvolumina der Perowskitzellen im System Ba(ThNd)O_x

benötigt wird. Von diesen beiden Präparaten wurden Röntgenfilme angefertigt und Gitterparameter und Zellvolumina neu bestimmt.

50/50 $a=6,345 \text{ \AA}$ $b=8,946 \text{ \AA}$ $c=6,304 \text{ \AA}$ $V=89,46 \text{ \AA}^3$

40/60 $a=6,344 \text{ \AA}$ $b=8,945 \text{ \AA}$ $c=6,305 \text{ \AA}$ $V=89,45 \text{ \AA}^3$

Gitterkonstanten und Formelvolumina liegen im Bereich der

Werte des Präparats 80/20. Dies ist auch die Größenordnung, die man auf Grund der Oxidationswertbestimmung erwartet. Aus den Formelvolumina der Oxide, die nur Nd(IV) enthalten, lässt sich, wie in Abbildung 15 dargestellt, durch Extrapolieren das Formelvolumen der fiktiven Verbindung BaNdO_3 bestimmen.

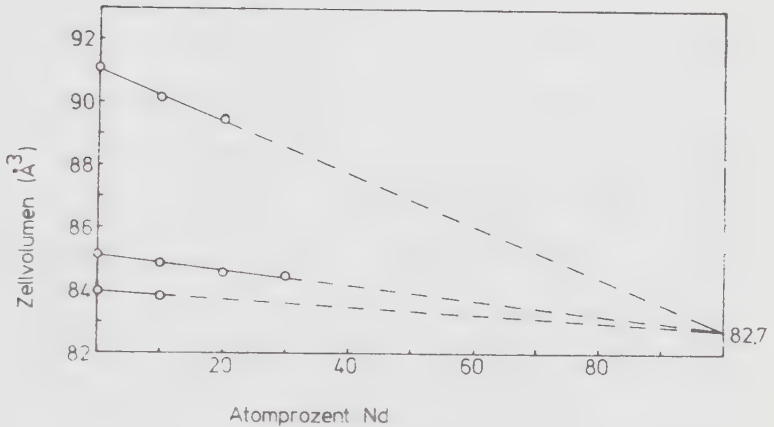


Abb. 15 Bestimmung der Gitterkonstanten von BaNdO_3

Aus Abbildung 15 ergibt sich für das Formelvolumen von

" BaNdO_3 " $82,70 \text{ \AA}^3$. Die kubische Symmetrie von $\text{BaCe}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}\text{O}_3$

deutet darauf hin, dass " BaNdO_3 " auch kubisch sein könnte. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Gitterkonstante von " BaNdO_3 " mit $a = 4,357 \text{ \AA}$ bestimmen. Der Wert für $a/2 = 2,18 \text{ \AA}$ entspricht dem Nd-O-Abstand in der Zelle. A.J.JACOBSON et al. (23) bestimmten aus Neutronenbeugungsaufnahmen von BaCeO_3 und BaPrO_3 interatomare Abstände. Für Ce-O erhielten sie $2,24 \text{ \AA}$ und für Pr-O $2,22 \text{ \AA}$. Diese Abstände sind aber in verzerrten Perowskiten gemessen worden, und die Autoren weisen darauf hin, dass diese Werte nicht mit Werten aus kubischen Perowskiten verglichen werden können. Die Differenz der Metall-Sauerstoff-Abstände aus BaPrO_3 und BaNdO_3 erscheint auch zu gross.

Zur Berechnung des Ionenradius von Nd(IV) ist es deshalb sinnvoll, " BaNdO_3 " mit anderen kubischen Perowskiten, die Barium enthalten, zu vergleichen. In Abbildung 16 sind Formelvolumina kubischer Perowskite (22) mit Barium gegen r^3 des Zentralatoms aufgetragen. Nach R.D.SHANNON und C.T.PREWITT (35) müssen diese Werte auf einer Geraden liegen. Das Zellvolumen von " BaNdO_3 " $82,70$ ergibt für r^3 von Nd(IV) $0,75$. Daraus folgt: r von Nd(IV) $= 0,91 \text{ \AA}$. Zum Vergleich: R.D.SHANNON und C.T.PREWITT (36) geben für sechsfach koordiniertes Ce(IV) und Pr(IV) folgende Werte an: Ce(IV) $r = 0,94 \text{ \AA}$, Pr(IV) $r = 0,92 \text{ \AA}$.

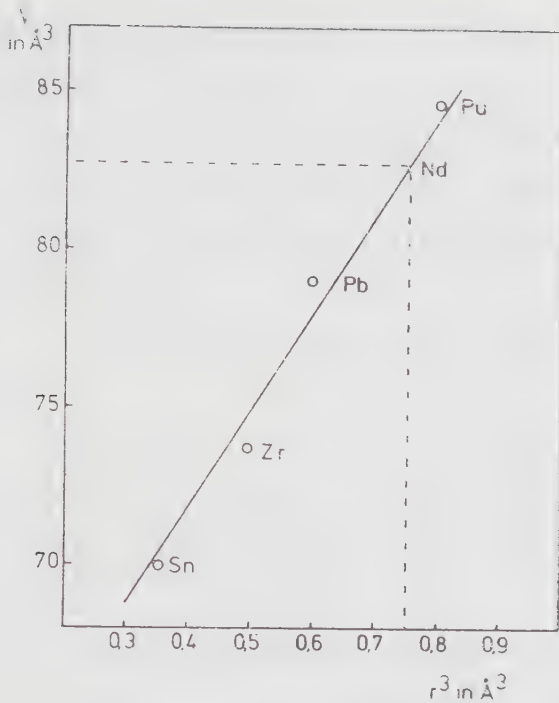


Abb. 16 Radien-Plot für kubische Perowskite mit Barium

3.7. RÖNTGENDIAGRAMME DES SYSTEMS $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$

Die Analysen hatten ergeben, dass die Mischoxide dieser Versuchsreihe nur geringe Mengen vierwertigen Neodyms enthalten. Entsprechend zeigten die Röntgendiagramme neben der Perowskitphase BaZrO_3 deutlich das Vorhandensein von Nd^{4+} .

Bereits auf dem Film des Präparats 90/10 waren Reflexe von Nd_2O_3 zu erkennen. Auf den Röntgenfilmen der Präparate mit höherem Neodymgehalt waren die Linienmuster der Perowskit- und Calciumferritphase zu sehen. Tabelle 26 gibt die Gitterkonstanten der einzelnen Perowskitphasen wieder.

Tab. 26 Gitterkonstanten der Perowskitphasen
im System $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$

Mol % Zr/Nd	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
a [Å]	4,191	4,204	4,210	4,216	4,222	4,228

Die Gitterparameter der Calciumferritphase blieben konstant.

Für BaNd_2O_4 wurde gefunden:

$$a = 10,592 \text{ Å} \quad b = 12,454 \text{ Å} \quad c = 3,602 \text{ Å}$$

Wie man aus Tabelle 26 ersieht, werden die Gitterparameter der einzelnen Perowskitphasen kontinuierlich grösser. Auf Grund der Analysenergebnisse und unter Berücksichtigung der extrapolierten Gitterkonstante von " BaNdO_3 " erwartet man ein anderes Verhalten der Gitterparameter. Der Wert für a müsste beim Präparat 90/10 etwa 4,200 betragen und bei den übrigen Oxiden konstant bleiben. Der Anstieg der Gitterparameter ist wieder auf feste Lösung von BaO in der Perowskitphase zurückzuführen.

3.8 MISCHKRISTALLBILDUNG ZWISCHEN BaZrO_3 UND DEN ÜBRIGEN WIRTSGITTERN

Auffallend war das Mischungsverhalten der Wirtsgitter untereinander. Die isotypen Perowskite BaThO_3 , BaCeO_3 und BaPrO_3 sind, und dies war zu erwarten, in jedem Verhältnis miteinander mischbar. Als Beispiel sei die Mischkristallreihe von

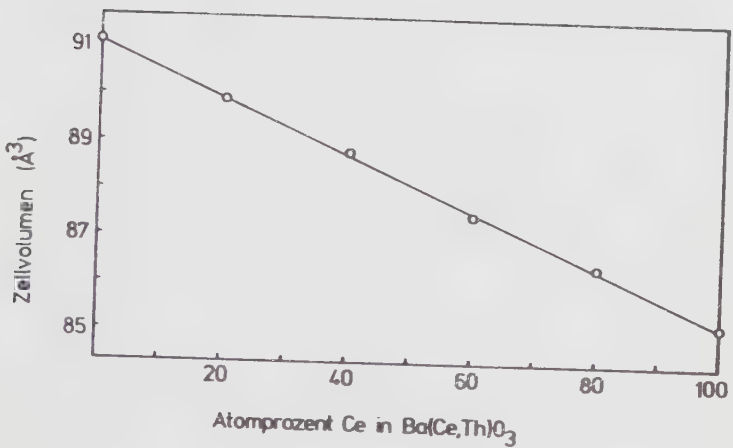


Abb. 17 Formelvolumina der Mischoxide $\text{Ba}(\text{ThCe})\text{O}_3$

BaThO_3 mit BaCeO_3 angeführt. Wie man aus Abbildung 17 ersieht, liegen die Formelvolumina der Mischoxide aus BaThO_3 und BaCeO_3 gegen das Molverhältnis Th/Ce aufgetragen auf einer Geraden und gehorchen somit der Vegardschen Regel. BaZrO_3 dagegen bildet mit BaThO_3 , BaCeO_3 und BaPrO_3 nur in sehr begrenztem Umfang Mischphasen, obwohl dies von den Ionenradienverhältnissen her zumindest für BaCeO_3 und BaPrO_3 zu erwarten wäre. Nur etwa 10 % Zirkonium werden von den drei Perowskiten aufgenommen. Die Röntgendiagramme von Präparaten mit höherem Zr-Gehalt zeigten das Linienmuster zweier Perowskitphasen. Auch umgekehrt sind nur etwa 10 % BaThO_3 , BaCeO_3 und BaPrO_3 mit BaZrO_3 mischbar. Dieses Mischungsverhalten könnte der Grund oder einer der Gründe dafür sein, dass BaZrO_3 mit stabilem Zr(IV) - Ion nur in relativ begrenztem Umfang in der Lage ist, Nd(IV) aufzunehmen und zu stabilisieren. Hier wird deutlich, dass rein geometrische Überlegungen nicht immer ausreichen, um Mischkristallbildung vorherzusagen.

4. STABILITÄT, VERHALTEN BEI BEHANDLUNG MIT WASSERSTOFF UND LEITFÄHIGKEIT AUSGEWÄHLTER MISCHOXIDE MIT Nd(IV)

4.1. STABILITÄT DER MISCHOXIDE MIT Nd(IV)

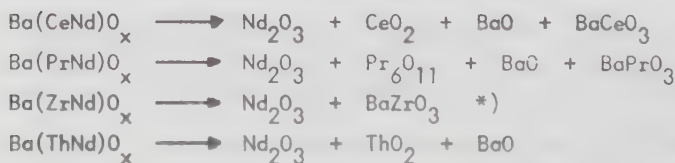
Die Nd(IV)-haltigen Mischoxide der Systeme $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$, $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ und $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$ waren bei Zimmertemperatur stabil. Proben, die etwa während 15 Monaten in luftdicht verschlossenen Rollrandgläsern aufbewahrt wurden, zeigten unveränderte Farben, Oxidationsstufen und Röntgendiagramme. Ein Teil dieser Substanzen wurde während des gleichen Zeitraums in offenen Gläsern aufbewahrt. Auch diese Proben blieben unverändert. Lediglich die Oxidationsstufe von $\text{BaCe}_{0,7}\text{Nd}_{0,3}$ ging von 3,99 auf 3,85 zurück, wobei auf dem Röntgendiagramm keine Veränderung zu sehen war.

Anders verhielten sich die Oxide der Reihe $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$. Präparate dieser Reihe verloren, wenn sie in offenen Gläsern aufbewahrt wurden, ihre schwarze Farbe. Nach etwa einer Woche waren die Proben je nach Nd-Gehalt weiss oder hellblau. Oxidationswertbestimmungen ergaben, dass diese Proben kein Nd(IV) mehr enthielten. Röntgenfilme zeigten Zerfall der Perowskitstruktur zu ThO_2 , Nd_2O_3 und BaCO_3 . Selbst der Perowskit ohne Neodym BaThO_3 war nach etwa 2 Wochen Aufbewahrung im offenen

Gläsern in BaCO_3 und ThO_2 zerfallen. Wurden die Präparate in luftdicht verschlossenen Gläsern aufbewahrt, so verlangsamte sich der Verfall der Perowskite. Erst nach etwa 12 Monaten hatten die Präparate ihre schwarze Farbe vollständig verloren. Das Linienmuster von ThO_2 war bereits nach 5 Monaten auf Röntgendiagrammen zu erkennen.

4.2. VERHALTEN DER Nd(IV)-HALTIGEN MISCHOXIDE BEI BEHANDLUNG MIT WASSERSTOFF

Sämtliche Mischoxide, die Nd(IV) enthielten, verloren durch Behandlung mit Wasserstoff bei Temperaturen über 400 °C innerhalb 2-4 Stunden ihre schwarze beziehungsweise braune Farbe. Analysen und Röntgendiagramme zeigten, dass mit dem Verschwinden der Farbe die Reduktion von Nd(IV) zu Nd(III) einherging. Dabei waren Oxide der Reihe $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$ erst nach 4 Stunden vollständig reduziert. Thoriumhaltige Präparate benötigten zur Reduktion nur 2 Stunden. Die Reduktionszeiten der übrigen Oxide lagen dazwischen. Röntgendiagramme ergaben, dass die Oxide nach folgenden Reaktionsgleichungen zerfallen waren:



*) Diese Reaktionsgleichung ging aus den Röntgendiagrammen

nicht eindeutig hervor, da die Präparate schon vor der Reduktion Nd_2O_3 enthielten. Auch waren die Filme der reduzierten Proben unscharf, so dass ein Vergleich der Reflexintensitäten und Gitterkonstanten schwer möglich war.

4.3. MESSUNG DER LEITFÄHIGKEIT VON BaCeO_3 UND $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$

Aus der Literatur ist bekannt, dass vor allem Perowskite, die mehrere Elemente als Zentralatome enthalten, eine Reihe besonderer physikalischer Eigenschaften aufweisen. Dies ist auch für die in dieser Arbeit dargestellten Mischoxide mit vierwertigem Neodym zu erwarten. Da ausführliche Messungen physikalischer Eigenschaften den Rahmen dieser Dissertation gesprengt hätten, wurde nur stichprobenartig die elektrische Leitfähigkeit von BaCeO_3 und $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$ gemessen. So konnte der Beitrag von Nd(IV) zur Gesamtleitfähigkeit bestimmt werden. Da von diesen Substanzen keine Einkristalle vorlagen, musste die Leitfähigkeit der Pulver gemessen werden. Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern sind wegen der vielen Grenzflächen, bei denen es leicht zur Sperrschichtbildung kommt, immer etwas problematisch. Jedoch haben schon andere Autoren (28) gezeigt, dass man durch Verarbeiten der Pulver zu Presslingen mit genügend hohem Druck und geeigneter Kontaktierung zu guten Ergebnissen kommen kann. Ausserdem ging es hier nicht um sehr exakte Messung, sondern um Bestimmung der Grössenordnung der Leitfähigkeit der vorliegenden Proben. Die Messungen wurden folgendermassen durchgeführt: Mit einem Druck von 2500 kg/cm^2 wurden die Pulver zu Presslingen verarbeitet.

Die Tabletten hatten einen Durchmesser von 0,6 cm und waren 0,4 cm bis 0,5 cm hoch. Nach dem Pressen wurden die Tabletten über Nacht bei 1300 °C getempert. W.NODDAK et al.(27) berichten, dass Drucke zwischen 2000 kg/cm^2 und 4000 kg/cm^2 sowie anschließende Temperung bei Temperaturen über 800 °C ausreichen, um die Tabletten auf einen elektrisch definierten Endzustand zu bringen. Die Apparatur zur Bestimmung der Leitfähigkeit ist in Abbildung 18 wiedergegeben.

Während der Messung befanden sich die Presslinge zwischen 2 parallel angeordneten Messingstempeln. Um den Kontakt zwischen den Messingstempeln und der Tablette zu erhöhen, wurden die Tabletten im Hochvakuum an Unter- und Oberseite mit Indium bedampft. Während den Messungen war die ganze Anordnung von einem beheizbaren Metallzylinder umgeben. So konnte die Leitfähigkeit der Proben bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Die Temperaturen wurden mit einem NiCr/Ni-Thermoelement in der Nähe der Tabletten gemessen. Zur Messung wurden die beiden Messingstempel mit dem Minusbeziehungsweise Pluspol einer Gleichstromquelle, deren Spannung kontinuierlich regelbar war, verbunden. Der Widerstand der in dem Stromkreis eingebrachten Tablette ergab sich dann aus dem Quotienten der eingestellten Spannung und der Stromstärke, die mit einem hochempfindlichen Amperemeter gemessen wurde.

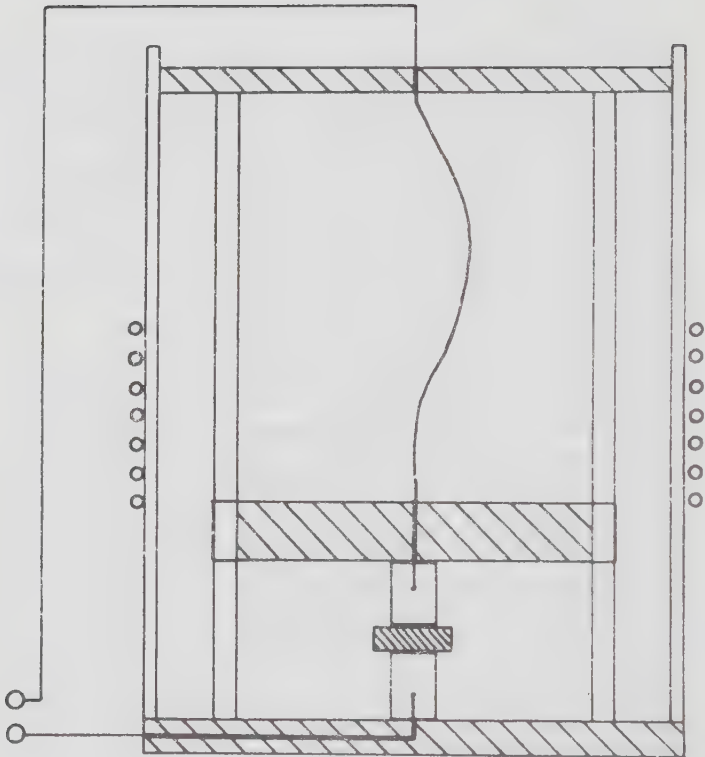


Abb. 18 Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit

Zunächst wurde von beiden Proben eine Strom-Spannungskennlinie aufgenommen. Das heisst, bei verschiedenen Spannungswerten wurde die Stromstärke gemessen. Dabei ergab sich, dass bei beiden Proben die Stromstärke direkt proportional der

vorgegebenen Spannung war. So konnten Sperrschichten, die erst durch höhere Spannungen zu überwinden waren, ausgeschlossen werden. Bei 26 °C wurden folgende Widerstände gemessen:

$$\text{BaCeO}_3 \quad : 1,50 \cdot 10^{13} \, \Omega$$

$$\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3 \quad : 1,99 \cdot 10^8 \, \Omega$$

Daraus errechnet sich die spezifische Leitfähigkeit der Proben nach der Formel:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot F} \quad \text{cm}^{-1} \quad \begin{array}{l} L = \text{Dicke der Probe} \\ F = \text{Grundfläche der Probe} \end{array}$$

$$\sigma \text{ für BaCeO}_3 \quad : 3,34 \cdot 10^{-13} \, \Omega \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma \text{ für BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3 \quad : 2,05 \cdot 10^{-8} \, \Omega \text{ cm}^{-1}$$

Der Wert für die spezifische Leitfähigkeit von BaCeO_3 liegt im Grenzbereich von Halbleitern und Isolatoren. Durch teilweisen Ersatz des Cers mit Neodym erhöht sich die spezifische Leitfähigkeit um fünf Zehnerpotenzen. Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$ liegt im Bereich der Halbleiter.

Halbleiter sind dadurch charakterisiert, dass ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Deshalb wurde die Leitfähigkeit der beiden Proben bei steigender Temperatur gemessen. Aus den Tabellen 27 und 28 sind die Ergebnisse der Messungen zu ersehen.

Tab. 27 Spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand von $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen

t(°C)	σ		R		log R	1/T(K·10 ⁻³)
26	2,05	10 ⁻⁸	4,48	10 ⁷	7,651	3,34
35	3,17	10 ⁻⁸	3,15	10 ⁷	7,498	3,24
45	5,81	10 ⁻⁸	1,72	10 ⁷	7,236	3,14
55	9,48	10 ⁻⁸	1,05	10 ⁷	7,021	3,05
65	1,50	10 ⁻⁷	6,66	10 ⁶	6,823	2,96
75	2,33	10 ⁻⁷	4,29	10 ⁶	6,632	2,87
85	3,43	10 ⁻⁷	2,92	10 ⁶	6,465	2,79
95	3,13	10 ⁻⁷	1,95	10 ⁶	6,290	2,72
105	6,74	10 ⁻⁷	1,48	10 ⁶	6,170	2,64

Tab. 28 Spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand von BaCeO_3 bei verschiedenen Temperaturen

T(°C)	σ		R		log R	1/T(K·10 ⁻³)
26	3,34	10 ⁻¹³	2,99	10 ¹²	12,47	3,34
35	5,71	10 ⁻¹³	1,75	10 ¹²	12,24	3,24
45	9,35	10 ⁻¹³	1,07	10 ¹²	12,03	3,14
55	1,35	10 ⁻¹²	7,41	10 ¹¹	11,87	3,05
65	2,13	10 ⁻¹²	4,68	10 ¹¹	11,67	2,96
75	3,89	10 ⁻¹²	2,57	10 ¹¹	11,41	2,87
85	5,88	10 ⁻¹²	1,70	10 ¹¹	11,23	2,79
95	7,35	10 ⁻¹²	1,36	10 ¹¹	11,13	2,72
105	1,05	10 ⁻¹¹	9,55	10 ¹⁰	10,98	2,64

Die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur. Beide Oxide ähneln darin den Halbleitern. A.F. JOFFE (29) stellte für Halbleiter folgende Beziehung auf:

$\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_0 \exp(-e_g/2kT)$, $\bar{\sigma}$ ist die spezifische Leitfähigkeit, $\bar{\sigma}_0$ und e_g sind Stoffkonstanten, k die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur. Trägt man den Logarithmus des spezifischen Widerstands gegen $1/T$ auf, so muss sich für Halbleiter eine Gerade ergeben. Diese lineare Abhängigkeit ist,

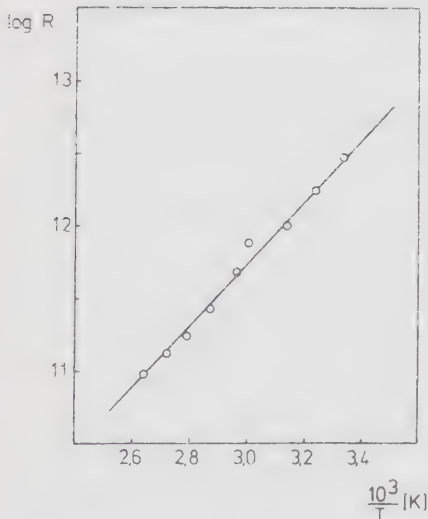


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstands von BaCeO_3

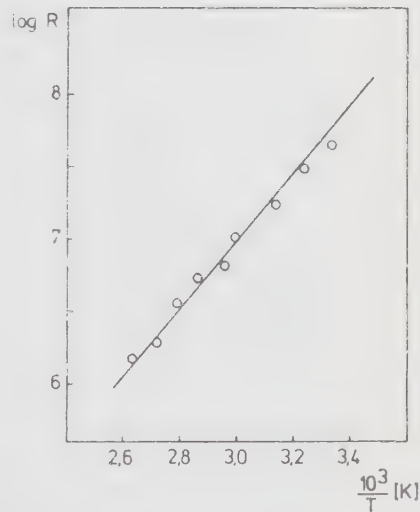


Abb. 20 Temperaturabhängigkeit des spez. Widerstands von $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_3$

wie aus den Abbildungen 19 und 20 zu ersehen, für beide Proben gegeben.

5. DIE VALENZ VON NEODYM IN MISCHOXIDEN DES TYPES $\text{Sr}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Von den bis hierher untersuchten Wirtsgittern ist BaCeO_3 die Matrix, die den grössten Prozentsatz Nd(IV) stabilisieren kann. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit der Perowskit SrCeO_3 geeignet ist, Nd(IV) aufzunehmen. Die Mischoxide wurden nach folgender Stöchiometrie präpariert:



Um zunächst einen Überblick über das System zu erhalten, wurde x in 0,2 Intervallen von 1 bis 0 variiert. Die in der Achatreibschale vermengten Ausgangssubstanzen wurden zu Pillen gepresst und bei 1350°C geglüht. Nach 2 Tagen hatten die Presslinge homogenes Aussehen angenommen und erfuhren durch weiteres Glühen keine Gewichtsänderung mehr.

Auffallend war die Färbung der so erhaltenen Proben. Die Mischoxide, die bis zu 40 % Neodym enthielten, waren weiss. Präparate mit höherem Neodymgehalt waren leicht hellblau. Das Oxid, das kein Cer enthielt, war ebenfalls hellblau.

Aus Tabelle 29 sind die Ergebnisse der jodometrischen Oxidationswertbestimmungen zu ersehen.

Tab. 29 Oxidationsstufen der Mischoxide aus dem System $\text{Sr}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Ce/Nd Mol %	Ox.- Wert	erw. Wert ohne Nd(IV)	Beitrag von Nd(IV)
100/0	4,00	4,00	-
80/20	3,80	3,80	-
60/40	3,59	3,60	-
40/20	3,40	3,40	-
20/80	3,21	3,20	-

Die Oxidationsstufen der Mischoxide ergeben eindeutig, dass in keiner der Proben Neodym als Nd(IV) vorliegt. Dieses Ergebnis wird durch die Röntgendiagramme der Präparate bestätigt.

SrCeO_3 wird von M.YOSHIMURA et al. (24) als monoklin verzerrter Perowskit mit orthorhombischer Überstruktur beschrieben, ist also isotyp mit BaCeO_3 . Die Autoren ermittelten als Gitterparameter:

$$a = 6,145 \text{ \AA} \quad b = 8,576 \text{ \AA} \quad c = 6,003 \text{ \AA} \quad \text{RG Pnma}$$

Nd_2O_3 verbindet sich bei Temperaturen über 1000 °C mit SrO zu SrNd_2O_4 . Diese Verbindung kristallisiert wie BaNd_2O_4 als Calciumferritgitter mit den Gitterkonstanten (25):

$$a = 10,157 \text{ \AA} \quad b = 12,211 \text{ \AA} \quad c = 3,571 \text{ \AA} \quad \text{RG Pnma}$$

Das Röntgendiagramm des Oxids mit 100 % Cer konnte mit den Literaturdaten indiziert werden. Die Röntgenfilme der übrigen Proben zeigten ebenfalls die Perowskitphase. Die Gitterparameter beziehungsweise die Formelvolumina vergrösserten sich mit steigendem Neodymgehalt.

Tab. 30 Gitterdaten der Perowskitphasen
aus dem System $\text{Sr}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Ce/Nd Mol %	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å ³]
100/0	6,146	8,580	6,006	79,20
80/20	6,168	8,594	6,010	79,65
60/40	6,176	8,624	6,017	80,12
40/60	6,186	8,651	6,036	80,75
20/80	6,193	8,679	6,038	81,13

Neben der Perowskitphase war auf allen Röntgenfilmen der neodymhaltigen Präparate noch die Calciumferritphase zu erkennen. Als Gitterkonstante dieser Phase konnten folgende Werte ermittelt werden:

$$a = 10,154 \text{ Å} \quad b = 12,213 \text{ Å} \quad c = 3,569 \text{ Å}$$

Oxidationsstufen, Röntgendiagramme und nicht zuletzt die helle Farbe der Mischoxide deuten darauf hin, dass Neodym im vorliegenden System nur dreiwertig auftritt. SrCeO_3 besitzt offensichtlich nicht genügend Gitterenergie, um Nd(IV) zu

stabilisieren. Ein Grund dafür ist sicherlich die ungünstige Geometrie in der Elementarzelle von SrCeO_3 . Dies ist aus den Toleranzfaktoren zu ersehen, die in Tabelle 31 aufgeführt sind.

Tab. 31 Toleranzfaktoren ^{*}) ausgesuchter Perowskite

Verbindungen	t	Verbindungen	t
BaThO_3	0,80	SrThO_3	0,74
BaCeO_3	0,83	SrCeO_3	0,76
BaPrO_3	0,84	SrPrO_3	0,77
BaTbO_3	0,88	SrTbO_3	0,81
BaZrO_3	0,89	SrZrO_3	0,82

Wie schon an anderer Stelle erwähnt, sind nach GOLDSCHMIDT Perowskite nur dann stabil, wenn t einen Wert zwischen 1 und 0,75 annimmt. SrCeO_3 liegt mit $t = 0,76$ an der Grenze des Existenzbereichs von Perowskiten. Zum Beispiel ist es mir nicht gelungen, SrPrO_3 bei dem hier angewendeten Verfahren des Glühens an Luft phasenrein darzustellen. Auf den Röntgenfilmen waren noch Reflexe von Pr_2O_3 zu sehen. Auch hier reicht die Gitterenergie von SrPrO_3 nicht aus, um Pr zu stabilisieren.

^{*}) Die Toleranzfaktoren wurden mit Ionenradien errechnet, die von F.S.GALASSO (22) für Perowskitstrukturen angegeben wurden.

5. DIE VALENZ VON DYSPROSIUM IN MISCHOXIDEN DES TYPUS



Auf Grund der in der Einleitung genannten Daten über Nd(IV) und Dy(IV) ist zu erwarten, dass beide Ionen ähnliche Stabilität besitzen. Analog zu den bisher geschilderten Versuchen, Nd(IV) zu stabilisieren, wurde deshalb versucht, Dy(IV) in geeignete Perowskite einzubauen.

5.1. DIE VALENZ VON DYSPROSIUM IN MISCHOXIDEN MIT



Wegen günstiger kristallgeometrischer Verhältnisse boten sich als Wirtsgitter für Dy(IV) die Perowskite $BaTbO_3$ und $SrTbO_3$ an. Beide Perowskite enthalten das dem Dysprosium benachbarte Terbium vierwertig.

$BaTbO_3$ lässt sich durch Glühen eines Gemisches aus $BaCO_3$ und " Tb_4O_7 " darstellen. Entsprechend wurden die Mischoxide nach folgender Stöchiometrie präpariert:



Die Ausgangssubstanzen wurden vermengt, zu Pillen gepresst und bei 1350 °C geglüht. Nach 2 x 15 Stunden Glühzeit waren die Presslinge homogen und gewichtskonstant. Nach dem Verreiben fielen die Proben - je nach dem Tb-/ Dy-Verhältnis -

als verschieden gefärbte Pulver an. Aus Tabelle 32 sind die Farben der einzelnen Präparate sowie die Ergebnisse der jodometrischen Analysen zu ersehen.

Tab. 32 Oxidationswerte und Farben der Mischoxide des Systems $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$

Tb/Dy Mol %	Ox.- Wert	erw.Wert ohne Dy	Beitrag von Dy(IV)	Farbe
100/0	3,96	4,00	-	gelb
90/10	3,89	3,90	-	olivgrün
80/20	3,81	3,80	-	schmutzig gelb
70/30	3,70	3,70	-	orange
60/40	3,59	3,60	-	rotbraun
50/50	3,45	3,50	-	rotbraun
40/60	3,36	3,40	-	rotbraun
30/70	3,25	3,30	-	rotbraun
20/80	3,15	3,20	-	rotbraun (sehr hell)
10/90	3,06	3,10	-	rotbraun (sehr hell)
0/100	3,00	3,00	-	weiss

Nur 96 % des Terbiums in BaTbO_3 sind vierwertig. Der gefundene Oxidationswert 3,96 deckt sich mit Literaturangaben, die zwischen 3,96 und 3,98 schwanken (30). Setzt man voraus, dass in der gesamten Mischoxidreihe $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$ nur 96 % des eingesetzten Terbiums zu Tb(IV) oxidiert worden sind, so muss ein geringer Teil Dysprosium in den Präparaten 90/10, 80/20 und

70/30 als Dy(IV) vorliegen. Die Farben dieser Präparate, die sich deutlich von der des Oxids mit 100 % Tb und denen mit eindeutig dreiwertigem Dy unterscheiden, würden auf eventuell vierwertiges Dysprosium hinweisen.

Nimmt man aber an, dass Terbium bis zu 100 % vierwertig vorliegt, so ergeben die Analysen, dass es nicht gelungen ist, Dy(IV) in BaTbO_3 zu stabilisieren. Bei Mischoxiden mit hohem Dysprosiumanteil sinkt der Prozentsatz an Tb(IV) unter 96.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde Dysprosium SrTbO_3 zugemischt. Die Mischoxide dieser Reihe wurden wie die des Systems Ba(TbDy)O_x präpariert. Es wurde nur BaCO_3 durch SrCO_3 ersetzt. Aus Tabelle 33 sind die Oxidationsstufen und die

Tab. 33 Oxidationswerte und Farben der Mischoxide des Systems Sr(TbDy)O_x

Tb/Dy Mol %	Ox.- Wert	erw.Wert ohne Dy	Beitrag von Dy	Farbe
100/0	3,96	4,00	-	gelb
90/10	3,86	3,90	-	orange
80/20	3,72	3,80	-	rotbraun
70/30	3,63	3,70	-	rotbraun
60/40	3,46	3,60	-	rotbraun
50/50	3,32	3,50	-	rotbraun
60/40	3,23	3,40	-	rotbraun
30/70	3,16	3,30	-	rotbraun
20/80	3,09	3,20	-	rotbraun (sehr hell)
10/90	3,06	3,10	-	rotbraun (sehr hell)
0/100	3,00	3,00	-	weiss

Farben der einzelnen Proben zu ersehen.

In SrTbO_3 ist Terbium wie in BaTbO_3 nur zu 96 % vierwertig. Die Oxidationsstufe 3,86 der Probe 90/10 entspricht der Annahme, dass 96 % des Terbiums oxidiert und alles Dysprosium dreiwertig ist. Ist der Dysprosiumgehalt grösser als 10 %, so sinkt mit steigendem Dysprosiumanteil der Prozentsatz an vierwertigem Terbium. Enthalten die Mischoxide mehr als 60 % Dysprosium, so liegt nur die Menge Terbium, die bereits als Tb_4O_7 eingesetzt worden ist, vierwertig vor.

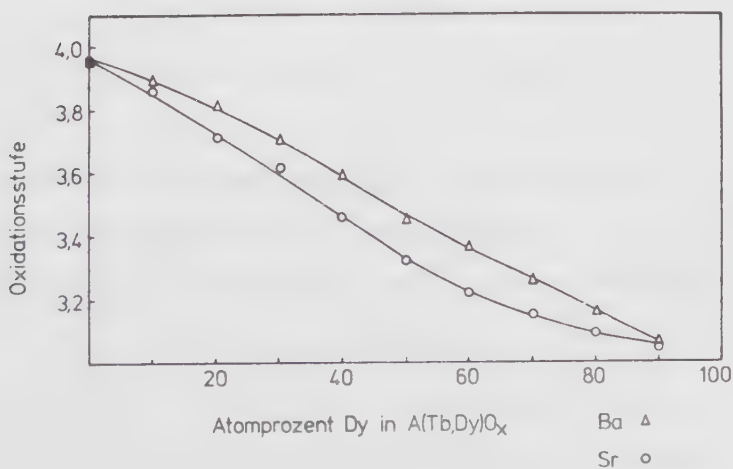


Abb. 21 Oxidationsstufen der Präparate aus den Systemen Ba(TbDy)O_x und Sr(TbDy)O_x

Zum Vergleich sind die Oxidationswerte der Mischoxide bei-
der soeben besprochenen Systeme in Abbildung 21 dargestellt.
Hier zeigt sich wieder, dass Oxide mit Barium besser geeig-
net sind vierwertiges Terbium zu stabilisieren, als Oxide
mit Strontium. Auch KLEMM (12) berichtet von solchen Beobach-
tungen. Bei seinen Versuchen, ungewöhnliche Oxidationsstufen
in ternären Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen
darzustellen, machte er immer wieder die Beobachtung, dass
das grössere Alkali- oder Erdalkalium besser in der Lage
ist, seltene Oxidationsstufen zu stabilisieren.

5.2. RÖNTGENDATEN DER SYSTEME $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$ und $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$

5.2.1. DAS SYSTEM $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$

Die Literaturangaben der Kristalldaten von BaTbO_3 sind wider-
sprüchlich. A.J.JACOBSON et al. (23) ordnen BaTbO_3 rhomboedri-
sche Symmetrie zu. Als Gitterkonstanten ermittelten die Autoren:

$$a = 6,046 \text{ \AA} \quad \alpha = 60^\circ 22'$$

$$\text{oder} \quad a = 8,573 \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ 17'$$

M.YOSHIMURA et al. berichten, BaTbO_3 kristallisiere ortho-
rhombisch und sei isotyp mit den übrigen Perowskiten mit vier-

wertiger Seltenen Erden. Die Autoren geben folgende Gitterparameter an:

$$a = 6,068 \text{ \AA} \quad b = 8,550 \text{ \AA} \quad c = 6,053 \text{ \AA} \quad (24)$$

Die Röntgenfilme des Präparates mit 100 % Terbium konnten nur mit den Daten von K.YOSHIMURA befriedigend indiziert werden. Mit den rhomboedrischen Gitterdaten war eine lückenlose Indizierung der vorliegenden Röntgendiagramme nicht möglich. Die Verfeinerung der Gitterparameter ergab:

$$a = 6,055 \text{ \AA} \quad b = 8,530 \text{ \AA} \quad c = 6,040 \text{ \AA}$$

Dy_2O_3 verbindet sich mit BaO bei Temperaturen über 1200 °C zu $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$. Nach V.I.SPITSYN et al. (26) kristallisiert diese Verbindung hexagonal mit den Gitterdaten

$$a = 6,114 \text{ \AA} \quad c = 25,25 \text{ \AA}$$

Die Röntgenreflexe des Präparates mit 100 % Dysprosium konnten mit diesen Daten nicht lückenlos indiziert werden. Vollständige Zuordnung der Reflexe war nur dann möglich, wenn der Wert der c-Achse verdoppelt wurde. Dann ergaben sich die folgenden Gitterkonstanten:

$$a = 6,132 \text{ \AA} \quad c = 50,589 \text{ \AA}$$

Auf den Röntgenfilmen der Präparate, die Terbium und Dysprosium gemeinsam enthielten, waren durchgehend die Reflexe

mehrerer Phasen zu erkennen. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Proben ist aus Tabelle 34 zu ersehen.

Tab. 34 Zusammensetzung der einzelnen Proben aus dem System $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$. Die Präparate 80/20 bis 10/90 wiesen alle die gleiche Zusammensetzung auf.

Tb/Dy Mol %	Phasen
100/0	Perowskit + Spuren " Tb_4O_7 "
90/10	Perowskit + Tb_4O_7 + Dy_2O_3
80/20	Perowskit + Tb_4O_7 + hexagonale Phase
10/90	Perowskit + Tb_4O_7 + hexagonale Phase
0/100	hexagonale Phase

Neben der Perowskitphase waren durchweg Reflexe von Tb_4O_7 zu erkennen. Hiermit erklärt sich die gefundene Oxidationsstufe 3,96 für BaTbO_3 . Dies bedeutet weiter, dass in den übrigen Präparaten Terbium nicht vollständig vierwertig vorliegt. Es muss also bei den Präparaten 90/10 bis 70/30 ein geringer Teil Dy(IV) vorliegen. Da aber der genaue Prozentsatz an Tb(IV) nicht bekannt ist, lässt sich auch der genaue Dy(IV)-Anteil nicht errechnen. Er kann aber nicht sehr gross sein, da die Gitterparameter beziehungsweise die Formelvolumina der Perowskitphase sich innerhalb der Fehlergrenze nicht veränderten. Dagegen ersieht man aus Tabelle 35, dass die

Tab. 5 Oxidationsstufen der Präparate aus dem
System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Ce/Nd Mol %	Ox.- Wert	erw.Wert ohne Nd	Beitrag von Nd(IV)	%Nd(IV)
100/0	3,99	4,00	-	-
95/05	3,98	3,95	0,03	100
90/10	3,99	3,90	0,09	100
85/15	3,99	3,85	0,14	100
80/20	3,98	3,80	0,18	100
75/25	4,00	3,75	0,25	100
70/30	3,98	3,70	0,28	100
65/35	3,89	3,65	0,24	69
60/40	3,82	3,60	0,22	55
55/45	3,74	3,55	0,19	42

Aus den vorliegenden Analysendaten ergibt sich, dass Temperaturerhöhung ein deutliches Anwachsen des Nd(IV)-Anteils zur Folge hat. Präparate mit einem Neodymgehalt von weniger als 30 % unterscheiden sich in ihrer Oxidationsstufe nicht von dem reinen Ce-Perowskit. Erst bei den Präparaten mit einem Nd-Gehalt grösser als 30 Mol % ist ein Absinken der Oxidationsstufe zu verzeichnen. In Abbildung 5 sind die Titrationsergebnisse der bei 1100 °C und 1350 °C synthetisierten Mischoxide zusammengefasst.

Gleichgewicht. Versuche, durch Tempern der Proben oder durch Verkürzen der Abkühlungszeiten die Qualität der Filme zu verbessern, waren erfolglos. Langes Tempern führte nur zu weiterem Zerfall der Perowskitphase zu BaO beziehungsweise Tb_4O_7 . Auch verkleinerten sich dadurch die Formelvolumina der möglichen Mischkristalle $Ba_3(DyTb)_4O_9$. Nach etwa drei Wochen Temperungszeit bei 1200 °C und Abkühlen während einer Woche hatten sich die Formelvolumina der hexagonalen Phasen auf den Wert von $Ba_3Dy_4O_9$ verkleinert.

5.2.2. DAS SYSTEM $Sr(TbDy)O_x$

Auch in diesem System unterstützten die Röntgendaten die durch die Analyse gewonnenen Ergebnisse. $SrTbO_3$ kristallisiert im bereits mehrfach beschriebenen orthorhombischen Perowskitgittertyp. YOSHIMURA (24) gibt als Gitterparameter folgende Werte an:

$$a = 5,921 \text{ \AA} \quad b = 8,362 \text{ \AA} \quad c = 5,879 \text{ \AA}$$

Die Röntgendiagramme des von mir präparierten $SrTbO_3$ konnten mit diesen Daten indiziert werden. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab:

$$a = 5,957 \text{ \AA} \quad b = 8,363 \text{ \AA} \quad c = 5,867 \text{ \AA}$$

Dy_2O_3 verbindet sich bei Temperaturen zwischen 1000 °C und

1400 °C mit SrO zu SrDy_2O_4 . Diese Verbindung kristallisiert im Gitter des Calciumferrits. In der Literatur (25) werden folgende Gitterparameter angegeben:

$$a = 10,094 \text{ \AA} \quad b = 11,947 \text{ \AA} \quad c = 3,429 \text{ \AA}$$

Die Röntgendiagramme der Präparate, die Terbium und Dysprosium gemeinsam enthielten, zeigten ein ähnliches Bild wie die aus dem System $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$. Perowskitphase und Calciumferritphase traten nebeneinander auf. Weiter war durchweg das Linienmuster von Tb_4O_7 zu erkennen. Das Volumen der Perowskitphase blieb bei allen Präparaten konstant. Dagegen veränderten sich Gitterparameter und Formelvolumina der einzelnen Calciumferritphasen im Verlauf der Präparationsreihe.

Tab. 36 Gitterkonstanten und Formelvolumina der Calciumferritphasen im System $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$

Tb/Dy Mol %	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å ³]	Tb ⁺³ /Dy ⁺³
80/20	10,104	11,989	3,429	415,43	0,40
70/30	10,115	11,912	3,441	414,58	0,23
60/40	10,098	11,984	3,434	415,57	0,35
50/50	10,102	11,991	3,432	415,73	0,42
40/60	10,096	11,996	3,435	416,09	0,43
30/70	10,090	11,974	3,432	414,64	0,20
20/80	10,097	11,967	3,430	414,65	0,14
10/90	10,090	11,955	3,430	413,75	0,04
0/100	10,092	11,945	3,429	413,36	0

Neben den Gitterdaten sind in Tabelle 36 noch die Verhältnisse von Tb(III) zu Dy(III) eingetragen, die aus den Analysenwerten errechnet wurden. Vergleicht man diese Verhältnisse mit den einzelnen Zellvolumen der Calciumferritphase, so wird deutlich, dass hohe Tb(III)-Anteile grosse Volumina zur Folge haben. Das Zellvolumen von SrDy_2O_4 ist am kleinsten. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil des dreiwertigen Terbiums nicht nur in Tb_4O_7 , sondern auch in Mischkristallen des Typs $\text{Sr}(\text{TbDy})_2\text{O}_4$ vorliegt. Bei diesem System konkurrieren also zwei Reaktionen miteinander:

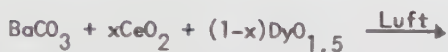


Ist kein Dysprosium vorhanden, so bildet sich BaTbO_3 . Bei Anwesenheit von SrDy_2O_4 bilden sich Mischkristalle vom Typ $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$.

5.3. DIE VALENZ VON DYSPROSIUM IN MISCHOXIDEN VOM TYP $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$

Nachdem es sich gezeigt hatte, dass die Gitterenergien von BaTbO_3 und SrTbO_3 nicht ausreichen, um Dy(IV) in bestimmbaren Mengen zu stabilisieren, wurde versucht, Dy(IV) in die für Nd(IV) beste Matrix BaCeO_3 einzubauen. Die Mischoxide wurden

nach folgender Stöchiometrie präpariert:



x wurde in 0,1 Intervallen von 1 bis 0,5 variiert. Die vermengten Ausgangssubstanzen wurden zu Presslingen verarbeitet und 2 x 15 Stunden bei 1350 °C geglüht. Längeres Glühen veränderte das Gewicht der Presslinge nicht mehr. Die so erhaltenen Mischoxide wurden jodometrisch analysiert. Tabelle 37 gibt die Oxidationsstufen und Farben der einzelnen Proben wieder.

Tab. 37 Oxidationsstufen der Mischoxide des Systems $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$

Ce/Dy Mol %	Ox.- Wert	erw.Wert ohne Dy	Beitrag von Dy(IV)	%Dy(IV)	Farbe
100/0	4,00	4,00	-	-	weiss
90/10	3,96	3,90	0,06	60	grau
80/20	3,85	3,80	0,05	25	grau
70/30	3,77	3,70	0,07	23	grau
60/40	3,64	3,60	0,04	10	grau
50/50	3,54	3,50	0,04	8	hellgrau

Die gefundenen Oxidationsstufen der Mischoxide liegen deutlich über dem Erwartungswert ohne Dy(IV). Hier muss ein Teil des Dysprosium vierwertig vorliegen. Dafür spricht auch die graue Farbe, die mit sinkendem Prozentsatz an Dy(IV) einen

helleren Ton annimmt. Es werden aber nur geringe Mengen Dysprosium oxidiert. Weniger als 10 % Dy(IV) werden von BaCeO₃ aufgenommen und stabilisiert. Der genaue Prozentsatz lässt sich mittels Gleichung II aus Abschnitt 2.1.2. errechnen.

$$b = \frac{a \text{ Dy}^{\text{IV}}}{1 - a + a \text{ Dy}^{\text{IV}}}$$

Tab. 38 Aufstellung der berechneten b-Werte

a	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
%Dy(IV)gef.	60	25	23	10	8
b	0,08	0,05	0,04	0,08	0,05

Aus diesen Werten wurde b = 0,06 als Mittelwert errechnet. Mit diesem Wert wurde nach Gleichung I die zu erwartenden Prozente Dy(IV) ermittelt. Abbildung 22 zeigt die gefundenen Werte als durchgezogene Linie und die berechneten als gestrichelte Linie.

Tab. 39 Berechnete und gefundene %Dy(IV) von gesamt Dy

a	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
%Dy(IV) ber.	57	26	15	10	6
%Dy(IV) gef.	60	25	23	10	8

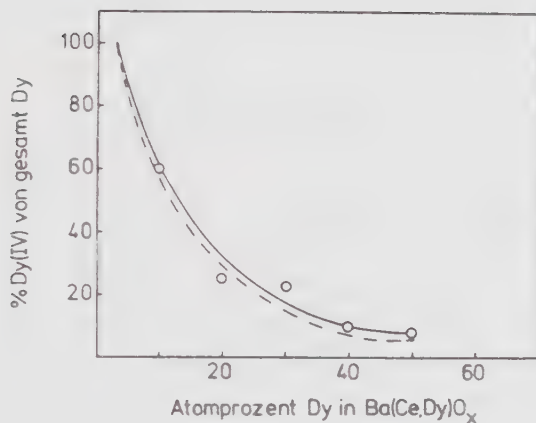


Abb. 22 Prozentualer Anteil an Dy(IV) im System Ba(CeDy)O_x

Die Röntgendiagramme der Proben entsprachen den Analysenwerten. Die Röntgenfilme der Präparate 100/0 und 90/10 liessen nur die Perowskitphase erkennen. Auf dem Film des Präparates 80/20 waren noch zusätzlich die Reflexe von Dy₂O₃ zu erkennen. Die übrigen Präparate waren zweiphasig.

Hier lagen Perowskitphase und die hexagonale Phase von $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ gemeinsam vor. Der Einbau von Dy(IV) in BaCeO_3 hatte zur Folge, dass die Perowskitzelle kleiner wurde. Zunehmender Überschuss an BaO führte wieder zum Anwachsen des Zellvolumens.

Tab. 40 Gitterdaten der Perowskitzellen im System $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$

Ce/Dy Mol %	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å ³]
100/0	6,236	8,788	6,216	85,16
90/10	6,219	8,756	6,200	84,40
80/20	6,221	8,760	6,202	84,50
70/30	6,226	8,768	6,208	84,72
60/40	6,233	8,776	6,215	84,99
50/50	6,239	8,786	6,220	85,23

5.4. $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ UND ISOTYPE VERBINDUNGEN

Neben $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ existieren isotype Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{Ba}_3\text{SE}_4\text{O}_9$ für SE = Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Lu und Sc. Ausserdem kristallisiert noch $\text{Sr}_3\text{Sc}_4\text{O}_9$ in diesem Strukturtyp. Alle diese Verbindungen werden durch Glühen an Luft von BaCO_3 beziehungsweise SrCO_3 im stöchiometrischen Verhältnis mit den

entsprechenden Oxiden bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1400 °C dargestellt. Die Oxide wurden von V.I.SPITSYN et al.(26) dargestellt und mit Pulvermethoden röntgenographisch charakterisiert. Die Autoren geben folgende Gitterkonstanten für die hexagonal kristallisierenden Oxide an:

Tab. 41 Gitterparameter der Verbindungen vom Typ $Ba_3SE_4O_9$

Verbindung	a[Å]	c[Å]	Verbindung	a[Å]	c[Å]
$Ba_3Lu_4O_9$	6,022	24,77	$Ba_3Dy_4O_9$	6,115	25,25
$Ba_3Yb_4O_9$	6,033	24,85	$Ba_3Gd_4O_9$	6,163	25,51
$Ba_3Tm_4O_9$	6,069	24,97	$Ba_3Sc_4O_9$	5,786	23,66
$Ba_3Er_4O_9$	6,082	25,06	$Sr_3Sc_4O_9$	5,653	23,23
$Ba_3Ho_4O_9$	6,108	25,165			

Als mögliche Raumgruppen wurden $R\bar{3}$, $R\bar{3}$, $R3m$, $R\bar{3}m$ und $R32$ angegeben.

Wie schon erwähnt, konnte das Röntgendiagramm von $Ba_3Dy_4O_9$ nur dann befriedigend indiziert werden, wenn der in der Literatur angegebene Wert für die c-Achse verdoppelt wurde. Daraufhin wurden von mir alle bekannten Verbindungen dieses Strukturtyps neu präpariert und die Gitterkonstanten, die aus Tabelle 42 zu ersehen sind, neu bestimmt.

Tab. 42 Neue Gitterparameter der Verbindungen
vom Typ $Ba_3SE_4O_9$

Verbindung	a[Å]	c[Å]	Verbindung	a[Å]	c[Å]
$Ba_3Lu_4O_9$	6,027	49,58	$Ba_3Dy_4O_9$	6,132	50,59
$Ba_3Yb_4O_9$	6,039	49,69	$Ba_3Gd_4O_9$	6,158	51,09
$Ba_3Tm_4O_9$	6,064	50,04	$Ba_3Sr_4O_9$	6,797	47,32
$Ba_3Er_4O_9$	6,084	50,15	$Sr_3Se_4O_9$	5,659	46,11
$Ba_3Ho_4O_9$	6,113	50,37			

C. PRÄPARATION Nd(IV)-HALTIGER MISCHOXIDE BEI ERHÖHTEM SAUERSTOFFANGEBOT

Bisher wurden sämtliche in dieser Arbeit präparierten Oxide an Luft präpariert. Um eine höhere Oxidationsrate des Neodyms beziehungsweise des Dysprosiums zu erreichen, wurde bei den folgenden Präparationen das Sauerstoffangebot erhöht. Dies geschah einmal dadurch, dass während des Glühens reiner Sauerstoff über die Proben geleitet wurde. Zum anderen wurden die Oxide in einem Autoklaven, der Sauerstoffdrucke bis zu 150 atm ermöglichte, präpariert. Dabei musste aber in Kauf genommen werden, dass nur Temperaturen bis 500 °C möglich waren.

1. DARSTELLUNG DER MISCHOXIDE UNTER SAUERSTOFFSTROM

1.1. PRÄPARATION DER WIRTSGITTER

Zunächst wurde versucht, die Wirtsgitter, die Nd(IV) beziehungsweise Dy(IV) stabilisieren sollten, im Sauerstoffstrom darzustellen. Auf Grund der bis jetzt gemachten Erfahrungen boten sich hierfür BaCaO_3 , BaThO_3 , BaPrO_3 und BaTbO_3 an.

BaCO_3 wurde im stöchiometrischen Verhältnis mit den entsprechenden Oxiden gemischt, die Ausgangssubstanzen wurden zu Presslingen verarbeitet und bei 1350 °C im Sauerstoffstrom geglüht. Nach 2 Tagen wurde der Ofen abgeschaltet, gewartet, bis

die Temperatur auf 500 °C gesunken war, der Sauerstoffstrom abgestellt und die Proben aus dem Ofen gezogen.

Die Oxide, die Cer und Thorium enthielten, waren weiss. Im Vergleich zu den an Luft dargestellten Proben waren die Oxide mit Praseodym und Terbium anders gefärbt. Das Pr-haltige Oxid war schwarz und nicht dunkelbraun und das Tb-haltige dunkelbraun und nicht gelb.

Die Auswertung der von den Proben angefertigten Röntgenfilmen ergab, dass sich unter diesen Bedingungen nur BaCeO_3 gebildet hatte. Die Röntgenfilme der übrigen Präparate zeigten hauptsächlich Reflexe der Ausgangssubstanzen und nur schwache Spuren der erwarteten Perowskite. Ausserdem war auf allen Filmen noch das Linienmuster von BaO_2 zu erkennen.

Daraufhin wurde nochmal versucht, BaPrO_3 und BaTbO_3 im Sauerstoffstrom zu präparieren. Diesmal wurden die Proben aber nicht unter Sauerstoff, sondern unter Stickstoff abgekühlt. Jetzt fiel die Pr-haltige Probe als dunkelbraunes und die Tb-haltige Probe als gelbes Pulver an. Die Auswertung der von diesen Proben angefertigten Röntgendiagramme ergab, dass sich BaPrO_3 beziehungsweise BaTbO_3 gebildet hatte. Auf den Röntgenfilmen waren neben den Perowskitlinien nur noch Spuren von Pr_6O_{11} beziehungsweise " Tb_4O_7 " zu erkennen.

Offensichtlich führt Abkühlen von BaPrO_3 und BaTbO_3 unter Sauerstoffstrom zum Zerfall der beiden Perowskite zu BaO , BaO_2 und Pr_6O_{11} beziehungsweise " Tb_4O_7 ". Danach existiert ein Temperaturbereich, in dem bei erhöhtem Sauerstoffangebot die Summe der freien Enthalpien von BaO , BaO_2 und Pr_6O_{11} beziehungsweise " Tb_4O_7 " grösser ist als die freie Enthalpie von BaPrO_3 beziehungsweise BaTbO_4 . Diese Beobachtung kann durch thermodynamische Daten nicht belegt werden, da diese von BaPrO_3 und BaTbO_3 nicht bekannt sind. Sie sind auch schwer mittels des Born-Haber-Kreisprozesses abzuschätzen. Hier ergeben sich die freien Bildungsenthalpien von BaPrO_3 und BaTbO_3 aus Differenzen grosser Zahlen, die selbst schon um einige Prozent unsicher sind. Die Endwerte enthalten dann Unsicherheiten von mindestens 50 Kcal/Mol.

Um zu verhindern, dass beim langsamen Abkühlen die Perowskite wieder zerfallen, wurde nun folgendermassen präpariert. Die Ausgangssubstanzen wurden im Sauerstoffstrom bei 1350 °C geatmet, danach innerhalb von 15 Sekunden aus dem Ofen gezogen und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Dieses Verfahren ergab fast reines BaPrO_3 und BaTbO_3 . Jodometrische Analysen ergaben bei beiden Präparaten eine Oxidationsstufe von 4,00.

1.2. DIE SYSTEME $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$, $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$ und $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$

Auf die soeben beschriebene Art wurde BaCeO_3 mit 10 %, 20 %, 30 % und 40 % Neodym präpariert. Nach der Präparation fielen die Oxide als dunkelbraun gefärbte Proben an. Nachstehende Tabelle enthält die Ergebnisse der jodometrischen Analyse.

Tab. 43 Oxidationswerte der Präparate aus dem System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$

Mol % Ce/Nd	Ox.- Wert	erw.Wert ohne Nd	Beitrag von Nd(IV)	%Nd(IV)
90/10	3,99	3,90	0,09	100
80/20	3,93	3,80	0,13	65
70/30	3,81	3,70	0,11	38
60/40	3,69	3,60	0,09	23

Errechnet man mit Gleichung II aus Abschnitt B.2.2. die b-Werte, so ergibt sich ein Mittelwert von 0,14. Das heisst, dass unter diesen Bedingungen gerade noch 14 % Nd(IV) in BaCeO_3 eingebaut werden. In Sauerstoffatmosphäre nimmt BaCeO_3 erheblich weniger Nd(IV) auf als an Luft.

Die Röntgendiagramme der Proben zeigten ein entsprechendes Bild. Nur das Präparat 90/10 war phasenrein. Der Röntgenfilm zeigte nur Reflexe der Perowskitphase. Das Röntgendiagramm vom Präparat 80/20 zeigte Spuren von Nd_2O_3 . Die beiden übrigen

Präparate enthielten Perowskit- und Calciumferritphase gemeinsam.

Weiter wurde BaPrO_3 mit 10 % Neodym präpariert. Die jodometrische Analyse des zwei Tage lang geglühten Präparats ergab eine Oxidationsstufe von 3,79. Das ist weniger als alleine vom Praseodymgehalt her zu erwarten war. Auf dem Röntgenfilm der Probe waren Linien von Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} und BaPrO_3 zu sehen. Hier hat die Anwesenheit von Neodym die vollständige Oxidation von Praseodym verhindert. Nochmalige Präparation der Probe ergab das gleiche Bild. Ein Präparationsfehler lag also nicht vor.

BaTbO_3 mit 10 % Dysprosium wurde auf die gleiche Art präpariert. Hier waren die Verhältnisse noch drastischer. Die jodometrische Analyse ergab einen Oxidationswert von 3,12. Hier hat die Anwesenheit von Dysprosium sogar zur Reduktion des eingesetzten Terbiäums geführt. Das Röntgendiagramm der Probe zeigte das Linienmuster von $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$. Als Gitterkonstanten wurden bestimmt:

$$a = 6,141 \text{ \AA} \quad c = 50,68 \text{ \AA}$$

Diese Werte liegen deutlich über denen der reinen $\text{Ba}_3\text{Dy}_4\text{O}_9$ -Verbindung. Dies deutet darauf hin, dass sich ein Mischoxid des Typs $\text{Ba}_3(\text{TbDy})_4\text{O}_9$ gebildet haben muss. Diese Verbindung

ist an Sauerstoffatmosphäre offensichtlich stabiler als BaTbO_3 .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die im Sauerstoffstrom geglühten Perowskite an Stabilität verlieren. BaCeO_3 kann auf Grund des stabilen Ce(IV) -Ions noch etwas Nd(IV) stabilisieren. Bei BaPrO_3 und BaTbO_3 reicht die Gitterenergie gerade noch aus, um Pr(IV) beziehungsweise Tb(IV) vollständig darzustellen. Ist aber Neodym oder Dysprosium zugegen, so wird die Stabilität der Perowskite weiter herabgesetzt.

2. DARSTELLUNG VON BaPrO_3 BEI EINEM SAUERSTOFF- DRUCK VON 150 atm UND 500 °C

Behandelt man Pr_6O_{11} bei 500 °C mit 150 atm Sauerstoff, so entsteht reines PrO_2 . Ziel der im folgenden beschriebenen Präparation war es, BaPrO_3 unter diesen Bedingungen darzustellen. Gelingt dies, so kann man davon ausgehen, dass die gesamte Gitterenergie von BaPrO_3 dazu verwandt werden kann, Nd(IV) zu stabilisieren, da sie ja nicht mehr zur Stabilisierung von Pr(IV) benötigt wird. Die Präparation wurde in einem Autoklaven folgender Bauart versucht:

Ein dickwandiges, am unteren Ende geschlossenes Rohr aus V_4A -Stahl ist vertikal aufgestellt. Am oberen Ende befindet sich ein gut abgedichteter Schraubverschluss mit Ventil und

Manometer. An das Ventil ist eine Sauerstoffflasche angeschlossen, in der ein Druck von etwa 150 atm herrscht. Die Apparatur kann mit einem elektrischen Ofen, der das Reaktionsrohr umschliesst, beheizt werden. Die Ausgangssubstanzen, in diesem Fall BaCO_3 und Pr_6O_{11} , werden in einem Tiegel aus Sinterkorund in den Autoklaven eingeführt. Der Tiegel wird noch mit einer Scheibe aus Al_2O_3 abgedeckt, um Verunreinigung des Präparats durch Korrosionsprodukte des Autoklaven zu verhindern. Nun wird das Ventil geöffnet und das Präparat einem Sauerstoffdruck von 150 atm ausgesetzt. Nun wird mit dem Ofen die Apparatur auf 500 °C geheizt. Ist diese Temperatur erreicht, so beträgt der Sauerstoffdruck 195 atm. Druck und Temperatur werden etwa 6 Stunden belassen. Danach wird über Nacht auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach dem Erkalten wird der Druck abgelassen und das Präparat entnommen.

Das so erhaltene Präparat fiel als schwarzes, lockeres Pulver an. Sein Röntgendiagramm zeigte die Linienmuster von Pr_2O_3 und BaCO_3 . Von dem erwarteten Perowskit waren nur sehr schwache Reflexe zu sehen. Die eingesetzte Temperatur hatte nicht ausgereicht, BaCO_3 in BaO und CO_2 zu ersetzen. Da die Temperatur nicht erhöht werden konnte, wurde in einem zweiten Versuch BaCO_3 durch Ba(OH)_2 ersetzt. Ba(OH)_2 wird be-

reits bei 600 °C zu BaO und H₂O zersetzt (16). Diesmal wurde auch während der Präparation der Sauerstoff im Autoklaven mehrmals ausgewechselt, um das entstandene Wasser zu entfernen. Auf diese Weise fiel wieder ein schwarzes Pulver an, dessen Röntgenfilm Reflexe von BaPrO₃, PrO₂ und BaO₂ zeigte. Ba(OH)₂ hatte sich zu BaO und Wasser zersetzt. Aber nur ein Teil des entstandenen BaO hatte mit PrO₂ zu BaPrO₃ reagiert. Aus dem anderen Teil war BaO₂ entstanden. In einem weiteren Präparationsversuch wurde die Präparationszeit verlängert in der Hoffnung, dass sich nun vollständig BaPrO₃ bildet; doch das Röntgendiagramm des nach vier Tagen erhaltenen Produktes zeigte wieder BaO₂, PrO₂ und BaPrO₃. Offensichtlich ist BaPrO₃ unter diesen Bedingungen nicht darzustellen. Präparationsversuche von Mischkristallen des Typs Ba(MeNd)O₃ waren deshalb nicht sinnvoll.

D. ZUSAMMENFASSUNG

Die vierwertige Oxidationsstufe der Elemente Praseodym und Terbium lässt sich leicht in den Oxiden BaPrO_3 und BaTbO_3 , die in der Perowskitstruktur kristallisieren, darstellen. Ausgehend von dieser Beobachtung wurde versucht, die in der Lanthanoidenreihe folgenden Elemente Neodym und Dysprosium durch Einbau in Wirtsgitter mit Perowskitstruktur zu stabilisieren. Als Wirtsgitter wurden BaCeO_3 , BaPrO_3 , BaZrO_3 , BaThO_3 , BaTbO_3 , SrCeO_3 und SrTbO_3 eingesetzt. Die Präparation erfolgte durch einfaches Glühen der entsprechenden Oxide mit BaCO_3 beziehungsweise SrCO_3 an Luft bei 1350 °C.

Röntgenographische und analytische Charakterisierung ergaben, dass Nd(IV) und Dy(IV) teilweise von einigen Wirtsgittern aufgenommen wurde. Nd(IV) konnte in unterschiedlichen Mengen von BaCeO_3 , BaThO_3 , BaPrO_3 und BaZrO_3 stabilisiert werden, wobei BaCeO_3 als beste Matrix bis zu 30 % Nd(IV) aufnehmen konnte. In BaZrO_3 hingegen konnte nur etwa 5 % Nd(IV) eingebaut werden. Perowskite mit Strontium waren nicht in der Lage, Nd(IV) zu stabilisieren; Dy(IV) konnte nur in BaCeO_3 eingebaut werden.

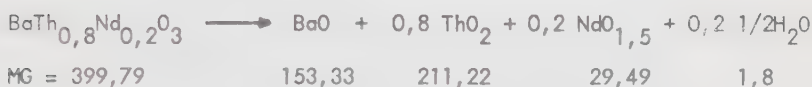
Erhöht man bei der Präparation das Sauerstoffangebot, so wird die Stabilität der Wirtsgitter herabgesetzt. Dies hat zur Folge, dass die Fähigkeit der Gitter, Nd(IV) oder Dy(IV) zu stabilisieren, erheblich abnimmt.

E. A N H A N G

1. BEISPIEL EINER ANALYSE VON UNLÖSLICHEN OXIDEN

Darstellung einer Oxidationsstufenbestimmung unlöslicher Mischoxide am Beispiel von $\text{Ba(ThNd)}_x\text{O}_3$ ($\text{Th/Nd}=80/20$).

Ist alles Neodym vierwertig, so ergibt sich bei der Reduktion mit Wasserstoff folgende Reaktionsgleichung:



Es wurden 2,4538 g Substanz eingewogen. Bei vollständiger Oxidation des Neodyms müssten durch die Reduktion mit H_2 11,05 mg Wasser entwickelt werden. Gefunden wurden 10,61 mg Wasser. Daraus folgt, dass 96 % des Neodyms vierwertig vorliegen. Zwei weitere Bestimmungen ergaben 93 % und 95 % vierwertiges Neodym. Hieraus ergibt sich ein Mittelwert von 95 % vierwertigem Neodym. Das heißt, die Oxidationsstufe von $\text{BaTh}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$ beträgt 3,99.

2. EINGESETZTE SUBSTANZEN

BaCO_3 p.A., SrCO_3 p.A., $\text{Th(NO}_3)_4$ p.A. und ZrOCl_2 p.A. Merck AG.
 CeO_2 (99,999 %), Nd_2O_3 (99,999%), Pr_6O_{11} (99,99%), Tb_4O_7 (99,99%)
 und Dy_2O_3 (99,99%) Kristallhandel Kelpin, Leimen.

3. VERZEICHNIS DER TABELLEN

1a	Das vierte Ionisierungspotential für Lanthanoide in eV	5
1b	Standard E_{Ln}^{III-IV} für die Lanthanidenelemente	6
2	Gitterenergien ausgewählter Oxide nach YOSHIMURA in Kcal/Mol	9
3	Oxidationsstufen der Präparate aus dem System $Ba(CeNd)O_x$	26
4	Farben der Mischoxide aus dem System $Ba(CeNd)O_x$	28
5	Oxidationsstufen der Präparate aus dem System $Ba(CeNd)O_x$	29
6	Oxidationsstufen der gesamten Mischoxidreihe $Ba(CeNd)O_x$	33
7	Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd	35
8	Oxidationsstufen der Mischoxide aus dem System $Ba(PrNd)O_x$	38
9	Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd	41
10	Aufstellung der errechneten b-Werte	41
11	Aus neuem b-Wert berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd	42
12	Oxidationsstufen aus der Mischoxidreihe $Ba(ThNd)O_x$	45
13	Ermittelte b-Werte für $Ba(ThNd)O_x$	47
14	Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd	47
15	Oxidationswerte der Mischoxide aus dem System $Ba(ZrNd)O_x$	50
16	Berechnete b-Werte für das System $Ba(ZrNd)O_x$	51
17	Berechnete und gefundene %Nd(IV) von gesamt Nd	51

18	Gitterparameter der eingesetzten Perowskitzellen	56
19	Zusammenstellung der gefundenen Phasen beim System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	58
20	Gitterkonstanten der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	59
21	Zusammenstellung der gefundenen Phasen beim System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	61
22	Gitterparameter der Perowskitphase im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	63
23	Zusammenstellung der gefundenen Phasen beim System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$	66
24	Gitterkonstanten und Formelvolumina der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$	66
25	Gitterkonstanten und Formelvolumina der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$	69
26	Gitterkonstanten der Perowskitphasen im System $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$	74
27	Spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand von $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$ bei verschiedenen Temperaturen	84
28	Spezifische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand von BaCeO_3 bei verschiedenen Temperaturen	84
29	Oxidationsstufen der Mischoxide aus dem System $\text{Sr}(\text{CeNd})\text{O}_x$	87
30	Gitterdaten der Perowskitphasen aus dem System $\text{Sr}(\text{CeNd})\text{O}_x$	88
31	Toleranzfaktoren ausgesuchter Perowskite	89
32	Oxidationswerte und Farben der Mischoxide des Systems $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$	91
33	Oxidationswerte und Farben der Mischoxide des Systems $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$	92
34	Zusammensetzung der einzelnen Proben aus dem System $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$	96

35	Gitterdaten der hexagonalen Phase	97
36	Gitterkonstanten und Formelvolumina der Calciumferritphasen im System $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$	99
37	Oxidationsstufen der Mischoxide des Systems $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$	101
38	Aufstellung der berechneten b-Werte	102
39	Berechnete und gefundene %Dy(IV) von gesamt Dy	102
40	Gitterdaten der Perowskitzellen im System $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$	104
41	Gitterparameter der Verbindungen vom Typ $\text{Ba}_3\text{SE}_4\text{O}_9$	105
42	Neue Gitterparameter der Verbindungen vom Typ $\text{Ba}_3\text{SE}_4\text{O}_9$	106
43	Oxidationswerte der Präparate aus dem System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	110

4. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

1	Graphische Darstellung der vierten Ionisierungspotentiale I_4 der Lanthanoiden	6
2	Graphische Darstellung der Standardelektrodenpotentiale für $\text{Ln}^{\text{III}} - \text{Ln}^{\text{IV}}$	7
3	Pressling mit Schiffchen	15
4	Apparatur zur Oxidationswertbestimmung unlöslicher Oxide	20
5	Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$ nach Glühen bei 1100°C und 1350°C	30
6	Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	33
7	Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$	40
8	Prozentualer Anteil von Nd(IV) im System $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$	48
9	Prozentualer Anteil von Na(IV) im System $\text{Ba}(\text{ZrNd})\text{O}_x$	52
10	Die Perowskitstruktur	54
11	Perowskitzelle mit Überstruktur	57
12	Formelvolumina der Perowskitzellen im System $\text{Ba}(\text{CeNd})\text{O}_x$	64
13	Formelvolumina der Perowskitzellen im System $\text{Ba}(\text{PrNd})\text{O}_x$	67
14	Formelvolumina der Perowskitzellen im System $\text{Ba}(\text{ThNd})\text{O}_x$	70
15	Bestimmung der Gitterkonstanten von NaNdO_3	71
16	Radien-Plot für kubische Perowskite mit Barium	73
17	Formelvolumina der Mischoxide $\text{Ba}(\text{ThCe})\text{O}_3$	75
18	Apparatur zur Messung der Leitfähigkeit	82

19	Temperaturabhängigkeit des spez.Widerstands von BaCeO_3	85
20	Temperaturabhängigkeit des spez.Widerstands von $\text{BaCe}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_3$	85
21	Oxidationsstufen der Präparate aus den Systemen $\text{Ba}(\text{TbDy})\text{O}_x$ und $\text{Sr}(\text{TbDy})\text{O}_x$	93
22	Prozentualer Anteil an Dy(IV) im System $\text{Ba}(\text{CeDy})\text{O}_x$	103

5. LITERATUR

- 1) D.A.JOHNSON, Adv.in Inorg.Chem.Rad. 20, 1 (1977)
- 2) L.B.ASPREY und B.B.CUNNINGHAM, Prog.Inorg.Chem. 2, 267 (1960)
- 3) W.KLEMM und R.HOPPE, L.B.ASPREY and T.K.KEENAN, Internat.Congr.of Pure and Appl.Chem. München, August 1959
- 4) A.J.JACOBSON, B.C.TOFIELD und B.E.F.FENDER, Proc.of the 10th Rare Earth Res.Conf., Corefree, Arizona, 1973
- 5) W.KLEMM, Z.Anorg.Allgem.Chem. 184, 345 (1929)
Z.Anorg.Allgem.Chem. 187, 29 (1930)
- 6) W.KLEMM und W.SCHUTH, Z.Anorg.Allgem.Chem. 184, 352 (1929)
- 7) J.D.CORBETT and B.C.McCOLLUM, Inorg.Chem. 5, 938 (1966)
- 8) J.SUGAR and J.READER, J.Chem.Phys. 59, 2083 (1973)
- 9) K.L.VANDER SLUIS and L.J.NUGENT, J.Chem.Phys. 60, 1927 (1974)
- 10) L.J.NUGENT, Internat.Rev.of Science, Inorg.Chem., Series 2, 7, 1975
- 11) C.K.JØRGENSEN, Prog.Inorg.Chem. 12, 101 (1970)
- 12) W.KLEMM, J.Inorg.and Nucl.Chem. 8, 352 (1958)
- 13) M.YOSHIMURA, T.NAKAMURA and T.SATA, Bulletin of the Tokyo Institute of Technology 120, 13 (1974)
- 14) R.HOPPE, Adv. in Fluorine Chem. 6, 387 (1970)
- 15) L.B.ASPREY and L.P.VARGA, J.Chem.Phys. 48, 139 (1968)
- 16) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr.30, Barium Ergänzungsband 8.Aufl., 1960

- 17) H.PREUSSE, Staatsexamensarbeit, Freiburg 1974
- 18) EGUIN, Rechenprogramm zur Korrektur von Röntgen-Guinier-Filmen, H.Andres und O.Greis, Freiburg 1972
- 19) LSUCRE, Rechenprogramm zur Verfeinerung von Gitterparametern, Kristallographisches Institut, Freiburg 1972
- 20) H.KRISTEN, Staatsexamensarbeit Freiburg, 1975
- 21) B.PFEIFFER, Dissertation Freiburg, 1965
- 22) F.S.GALASSO, Structures, Properties and Preparation of Perowskite-Type Compounds, Pergamon Press, 1969
- 23) A.J.JACOBSON, B.C.TOFIELD and B.E.F.FENDER, Acta Cryst. B28, 956 (1972)
- 24) M.YOSHIMURA, T.NAKAMURA and T.SATA, Chem.Letters (1973) 923
- 25) H.SCHWARZ und D.BOMMERT, Z.Naturforsch.19b, 955 (1964)
- 26) I.SPYTSIN, L.M.KOVBA, M.V.PAROMOVA, I.V.YUDINSKAYA and I.G.PROKOF'EVA, Doklady Akademii Nauk SSSR, 180, 879 (1968)
- 27) W.NODDACK, H.WALCH und W.DOBNER, Z.physik.Chem. 211, 180 (1959)
- 28) R.RIENÄCKER und Y.WU, Z.Anorg.Allgem.Chem.315, 123 (1962)
- 29) A.F.JOFFE, Physik der Halbleiter, Berlin 1958
- 30) E.PALETTA and R.HOPPE, Naturwiss. 53, 611 (1966) und M.YOSHIMURA, T.NAKAMURA and T.SATA (s.13)
- 31) A.HOFFMANN, Z.physik.Chem. B28, 65 (1935) sowie A.J.JACOBSON et al. (s.23) und M.YOSHIMURA et al. (s.13)
- 32) R.S.ROTH, J.Research NBS, RP 2736, 58 (1957)

- 33) Internat.Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1.
Kynoch Press, Birmingham, 1969
- 34) T.NAKAMURA, Chem.Letters (1974) 429
- 35) R.D.SHANNON and C.T.PREWITT,
J.Inorg.and Nucl.Chem. 32, 1427 (1970)
- 36) R.D.SHANNON and C.T.PREWITT, Acta Cryst.325, 925 (1976)

LEBENS LAUF

Am 15. März 1949 wurde ich als Sohn des Textiltechnikers Roman Kristen und seiner Frau Erna in Münchberg geboren. 1952 siedelte ich mit meinen Eltern nach Weil a.Rh. über, wo ich von 1955 - 1959 die Volksschule besuchte. Ab 1959 war ich Schüler des Hans-Thoma-Gymnasiums in Lörrach, wo ich 1968 meine Reifeprüfung bestand.

Ab WS 1968/69 studierte ich Chemie an der Universität Basel. 1971 legte ich dort die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Im SS 1972 wechselte ich an die Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg i.Br., wo ich 1974 das Staatsexamen für das Höhere Lehramt im Fach Chemie mit Physik als Nebenfach ablegte. Daran anschliessend fertigte ich bis Februar 1975 meine Staatsexamensarbeit bei Professor Dr.G.Brauer am Chemischen Laboratorium, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, an. Seit Ostern 1975 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

Von 1974 - 1975 arbeitete ich als Wissenschaftliche Hilfskraft im Demonstrationspraktikum für Lehramtsstudenten. Anschliessend war ich im Anorganischen Fortgeschrittenen-Praktikum tätig. Von März 1976 bis Nov.1977 war ich DFG-Stipendiat. Seit Dezember 1977 arbeite ich als Wiss.Angestellter im Grundpraktikum für Diplom-Chemiker.

